



L'azote comme élément mineur dans les macromolécules organiques chondritiques et cométaires : simulations expérimentales contraintes par les cosmomatériaux

Jean-Yves Bonnet

► To cite this version:

Jean-Yves Bonnet. L'azote comme élément mineur dans les macromolécules organiques chondritiques et cométaires : simulations expérimentales contraintes par les cosmomatériaux. Sciences de la Terre. Université de Grenoble, 2012. Français. NNT : 2012GRENU004 . tel-00787244

HAL Id: tel-00787244

<https://theses.hal.science/tel-00787244>

Submitted on 11 Feb 2013

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THÈSE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE GRENOBLE

Spécialité : **Sciences de la Terre et Univers, Environnement**

Arrêté ministériel : 7 août 2006

Présentée par

« **Jean-Yves BONNET** »

Thèse dirigée par « **Eric Quirico** » et
Co-encadrée par « **Roland Thissen** »

préparée au sein de **L'institut de Planétologie et
d'Astrophysique de Grenoble**

dans **l'École Doctorale Terre, Univers, Environnement**

**L'azote comme élément mineur dans les
macromolécules organiques chondritiques et
cométaires : simulations expérimentales
contraintes par les cosmomatériaux.**

Thèse soutenue publiquement le «**30 janvier 2012** »,
devant le jury composé de :

Mme. Catherine CHAUVEL

Directrice de recherche CNRS, Institut des Sciences de la Terre-
Université Joseph Fourier, Examinatrice

M. Jean-Noël ROUZAUD

Directeur de recherche CNRS au Laboratoire de géologie de l'ENS,
Paris, Rapporteur

M. Frédéric AUBRIET

Maitre de conférences à l'université de Metz, Rapporteur

M. Jérémie PONTUS

Responsable du laboratoire de spectrométrie de masse de IFP Energies
Nouvelles, Solaize, Examineur

M. Nicolas FRAY

Maitre de conférences à l'université Paris Est Créteil, Invité

M. Éric QUIRICO

Professeur à l'université Joseph Fourier Grenoble 1, Directeur de thèse

M. Roland THISSEN

Chargé de recherche 1^{ère} classe CNRS, Institut de Planétologie et
d'Astrophysique de Grenoble, Co-encadrant de thèse



« Il arrive parfois que l'amour et la mort soient un seul mot »

Pierre Dalle Nogare, *Tristan et Iseut*

Remerciements

Nous y voilà, le moment attendu depuis plus de trois ans est maintenant derrière moi, je suis à présent membre de la famille des Docteurs. Trois années passées à l'Institut de Planétologie et d'Astrophysique de Grenoble (IPAG) au cours desquelles j'ai croisé nombre de personnes et dont je garderai un souvenir impérissable. Toutes ces personnes, je tiens à les remercier ici.

Je tiens d'abord à adresser un immense merci à Éric Quirico et Roland Thissen pour leur encadrement. Une thèse c'est un thésard mais aussi un directeur et dans mon cas deux directeurs. Bien qu'ayant récolté personnellement les fruits de ce travail, celui-ci n'aurait jamais pu être mené à bien sans leur concours et pour cela je dit merci mes désormais « anciens » directeurs.

J'ai passé plusieurs mois à rédiger ce(s) manuscrit(s). D'autres y ont passé du temps pour le relire dans le but d'évaluer mon travail. Je tiens donc à remercier chaleureusement Jean-Noël Rouzaud et Frédéric Aubriet d'avoir accepté d'endosser le rôle de rapporteur, sans eux ce manuscrit n'aurait pas été ce qu'il est. Je les remercie également pour leur curiosité scientifique qui les a poussé à accepter ce rôle, bien que mon travail sur les origines de la matière organique du Système Solaire soit quelque peu éloigné de leurs préoccupations habituelles. Je tiens également à remercier les examinateurs de ce travail : Catherine Chauvel, Jérémie Ponthus et Nicolas Fray. Je remercie tout particulièrement Catherine Chauvel d'avoir accepté le rôle de présidente de jury.

Quant à mes compagnons de laboratoire, je tiens tout d'abord à saluer Xavier avec qui j'ai partagé le bureau 322 pendant trois ans. Trois ans à discuter des résultats du Barça et du foot en général mais aussi de tout et de rien. Discussions qui nous ont permis de traverser ces trois années dans la bonne humeur. Je tiens aussi à lui dire, il comprendra, que comme lui je pense avoir réussi ma thèse like a boss !! Je voudrais aussi remercier Hélène, Thomas, Gaël, Alex R. malgré tout, Nico l'aveugle qui ont tous soutenu ou sont sur le point de le faire. Je remercie également tous les autres thésards de l'IPAG, arrivés en cours de route et encore en plein travail. Je tiens aussi à dire merci à ceux qui ont soutenu durant mes années de labeur : Cyril, Antoine, Jérémie, Guillaume et FROD, on se retrouvera sans doute pour une bière ou un space crusade un de ces jours !!

Pour ce qui est du travail en lui-même, je tiens à dire un immense merci à Olivier Brissaud, ingénieur au laboratoire et qui a développé la cellule environnementale sans laquelle mes spectres infrarouge auraient été moins présentables. Je tiens à dire un chaleureux merci à toute l'équipe de l'Orbitrap : Roland et Véronique, ainsi qu'aux stagiaires qui sont passé par là pendant trois ans : Maëliiss, Mathilde, Manon et Mayliiss. Un merci également pour Jean-Noël Rouzaud et Émeline Charon, même si les manip n'ont pas pu se faire comme on le souhaitait au début. Un grand merci à Arnaud Buch de m'avoir accueilli à l'École Centrale de Paris afin que je puisse faire ma petite cuisine aux tholins dans les fours du labo. Merci également à Gilles Montagnac le maître du Raman du laboratoire de géologie de l'École Normale

Supérieure de Lyon, pour son aide précieuse, sa bonne humeur et son enthousiasme. Je voudrai aussi dire un petit mot en anglais : Thank you so much Dr. Sarah M. Hörts. Thanks for idmol, for your kindness, for the help you gave me during my stay in Tucson and also for the barbecue at your place. Thanks a lot for your enthusiasm for science and particularly for planetary science especially concerning Titan, the exciting moon of Saturn. Je tiens aussi à dire merci aux personnes ayant contribué à mon travail, en me fournissant la matière première de mes expériences. Je remercie donc les gens du LATMOS pour les tholins, Cyril Szopa, Nathalie Carrasco, Ella Sciamma O'Brien désormais à NASA Ames. Un merci aussi aux personnes du LISA pour les polymères de HCN : Nicolas Fray, Hervé Cottin et Léna Le Roy.

Il y a tellement de gens à qui je voudrai dire merci que mon esprit en est rempli d'une certaine nostalgie, nostalgie de ces années passées au LPG puis à l'IPAG. Je tiens à remercier mes collègues du bâtiment D : Pierre, Ulysse, Jean, Wlodek, Chantal, Stéphane expert footballistique grâce à qui j'ai pu aller voir perdre le FC Nantes au Stade des Alpes..., Béatrice expatriée au bâtiment de l'observatoire désormais et sans qui ma fin de thèse aurait été moins agréable, Akila notre maman à tous au labo et maintenant au GIPSALAB, Bernard maître de la matière moléculaire solide du Système Solaire, Laurène remplaçante de Xavier dans le bureau 322, Sonia, la geek team : Ludovic, Philippe, Yves et Damien, les nouveaux thésards : Axel, Alex G., Stéfano, Yann, Florence. Un merci particulier également à Lydie et Mathieu : merci pour l'escalade et la via ferrata !!

Je tiens aussi à remercier tous ceux qui ne font pas parti de l'IPAG mais qui ont contribué à mon travail de thèse de façon indirecte lors de randonnées ou de soirée de rigolade : Élodie princesse des sables du désert égyptien, Gwenaëlle dite Grenouille, Jérôme, Alex pour les soirées rue Casimir Brenier, l'équipe de Gauguin malgré tout, Céline pour les randos de 2011 dans les Alpes et ailleurs, Zurine, Alix, Valentine, Pauline, Sarah P., j'en oublie ils sont tellement nombreux mais à tous MERCI.

Je voudrais aussi remercier mes collègues nantais ou ex-nantais : Olivia, Jonathan, Mélanie, Marion qui aime les fortes amplitudes thermiques (Tucson ➔ Pologne), mes anciens professeurs et directeurs de stages, Audrey, Aline ex nantaise et maintenant grenobloise comme moi, Thomas, Vincent, Manuel, et tous mes anciens camarades de classes. Si j'en suis arrivé là c'est aussi grâce à vous.

Enfin, je voudrais remercier ma famille et tout particulièrement mes parents sans qui je n'aurais jamais pu atteindre le niveau d'étude qui est le mien désormais, ils m'ont permis de faire ce que je souhaitais sans jamais me freiner dans mon parcours, bien au contraire. Leur soutien et leur présence m'ont permis d'avancer sereinement sur la route du doctorat et ce depuis bien avant mon arrivée à l'Université.

Voilà, je vais maintenant faire mes valises et quitter le bureau 322, non sans un nœud à l'estomac. On sait toujours ce qu'on perd mais jamais ce que l'on va gagner. Même si je suis sûr que la vie me réserve beaucoup de joies et de bons moments, je vais garder en moi à jamais ces trois années, quatre mois et trois semaines de bonheur passées à l'IPAG.

MERCI

Table des matières

Table des matières	1
Introduction	5
1 La matière organique dans le Système Solaire : origine et évolution	9
1 Les météorites	10
1.1 Généralités	10
1.2 Description des processus post-accrétionnels	15
1.2.1 L'altération aqueuse	15
1.2.2 Composition du fluide d'altération	17
1.2.3 Métamorphisme thermique	19
1.2.4 Les processus de choc	21
1.3 La matière organique des chondrites carbonées	22
1.3.1 La matière organique soluble	23
1.3.2 La matière organique insoluble	27
1.3.3 Lien entre matière organique soluble et insoluble	37
2 Les particules de poussières interplanétaires (IDPs)	38
3 Les grains pré-solaires, témoins de l'histoire thermique de la matière dans la nébuleuse proto-solaire	40
4 Les polymères de HCN et les tholins comme analogues du précurseur de la matière organique extraterrestre	41
4.1 Les polymères de HCN	42
4.2 Les tholins	45
5 Problématique de travail	50
2 Techniques analytiques	53
1 Spectrométrie de masse à haute résolution	53
1.1 L'Orbitrap un nouveau concept pour la spectrométrie de masse à haute résolution	54
1.1.1 Principe physique de l'Orbitrap	54

1.2	Méthode d'ionisation des molécules	57
1.3	Spectrométrie de masse en tandem (MS/MS)	60
1.4	Analyse des spectres de masse	60
1.4.1	Réduction du niveau de bruit	62
1.4.2	Attribution des formules brutes	63
2	Micro-spectroscopie infrarouge	66
2.1	Principes de base de la spectroscopie infrarouge	66
2.2	Dispositif instrumental	68
2.3	Traitement des spectres infrarouges	70
2.3.1	Correction de la ligne de base	70
2.3.2	Ajustement des spectres	71
3	Micro-spectroscopie Raman	73
3.1	La spectroscopie Raman : principes de base	73
3.2	La spectroscopie Raman des matériaux carbonés	75
3.3	Spectroscopie Raman multi-longueur d'onde	76
3.4	Appareillage expérimental	77
3.5	Ajustement des spectres Raman	77
4	Fours et cellules hautes températures	78
5	Analyse élémentaire organique C, H, N et S	81
3	Caractérisation des polymères de HCN	85
1	Synthèse des échantillons de polymères de HCN	86
2	Spectroscopie infrarouge	87
2.1	Région d'intérêt I : les modes d'élongation des amines	88
2.2	Région d'intérêt II : les fonctions CH, CH ₂ et CH ₃	89
2.3	Région d'intérêt III : les fonctions azotées de type nitrile	89
2.4	Région d'intérêt IV : Une région complexe	90
3	Analyses élémentaires	91
4	Spectrométrie de masse à haute résolution	92
4.1	Description générale des spectres de masses	92
4.2	Interprétation des formules brutes	97
4.3	Analyse structurale et spectrométrie de masse en tandem ou MS/MS . .	101
5	Conclusion	107
4	Thermodégradation de tholins	109
1	Les échantillons de tholins	111
2	Principe des expériences de thermodégradation	114
3	Résultats	115
3.1	Perte de masse	115

3.2	Analyses élémentaires C, H, N	117
3.3	Micro-spectroscopie infrarouge	117
3.4	Micro-spectroscopie Raman	122
3.4.1	Raman avec excitatrice visible (514nm)	122
3.4.2	Raman avec excitatrice UV (244nm)	126
3.4.3	Raman avec excitatrice visible (514nm) et forte rampe de température	128
4	Discussion	128
4.1	Évolution physico-chimique des tholins lors de la thermodegradation . . .	128
4.1.1	Évolution des compositions élémentaire et chimique des tholins	129
4.1.2	Évolution de la structure du squelette carboné des tholins . . .	131
4.1.3	Effets cinétiques sur l'évolution physico-chimique des tholins . .	133
4.2	Implications planétologiques de ces expériences de thermodégradation . .	135
4.2.1	IOMs chondritiques	135
4.2.2	IDPs, grains Stardust et UCAMMs	137
5	Conclusions	139
Conclusion générale		141
Table des figures		145
Liste des tableaux		155
Bibliographie		157
Appendices A		179
Appendices B		181
Résumé		183

Introduction

La formation du Système Solaire constitue une problématique de grande actualité. La compréhension des processus dynamiques, physiques et chimiques qui se sont déroulés lors de l'effondrement gravitationnel du proto-soleil, puis plus tard dans le disque protosolaire, a beaucoup progressé au cours des 20 dernières années. Il est possible d'observer à l'heure actuelle des systèmes planétaires en formation, à différents stades de leur évolution, des cœurs stellaires denses jusqu'aux disques de débris. Un outil puissant pour contraindre les conditions physico-chimiques qui régnaient dans le disque protosolaire est basé sur l'analyse des cosmomatériaux collectés dans l'environnement terrestre, ou échantillonnés *in situ* (e.g. mission Stardust).

Sur Terre, le ciel nous tombe littéralement sur la tête. 40 000 tonnes de matériau extraterrestre entrent en effet chaque année dans notre atmosphère. Bien que la plupart de ces matériaux soient détruits lors de cette entrée atmosphérique, une fraction infime, de l'ordre de 1% peut être récoltée au sol (météorites et micro-météorites) ou dans la basse stratosphère (particules dites IDPs : Interplanetary Dust Particules). Ces matériaux (IDPs), issus d'astéroïdes non différenciés ou de comètes, sont de formidables outils de compréhension des mécanismes et des conditions présentes lors de la formation des premiers solides dans le Système Solaire naissant.

La matière organique de ces cosmomatériaux est étudiée depuis plusieurs décennies, depuis la découverte d'acides aminés identifiés comme extraterrestres dans la chondrite Murchison au début des années 1970. La fraction de cette matière organique est variable, moins de 5 % en masse pour les chondrites carbonées, jusqu'à 40 % en masse pour certains IDPs avec une moyenne de l'ordre de 15 % en masse. Elle est présente sous la forme de petites molécules solubles, mais également sous la forme de macromolécules de haut poids moléculaire à structure polyaromatique, chimiquement inerte (matière organique insoluble : MOI).

Les processus et le lieu de formation de cette matière organique, tout autant que les pré-curseurs qui en sont à l'origine, sont intensément débattus dans la communauté scientifique. La découverte de fractionnements isotopiques importants en deutérium, puis en ^{15}N , à partir du début des années 1980, a suggéré une formation dans le milieu interstellaire par une chimie à basse température. Au cours des dernières années, des théories alternatives ont proposé

une organosynthèse dans le disque protosolaire ou dans les corps parents. A l'heure actuelle, il n'existe pas de consensus.

La matière organique insoluble est composée d'éléments majeurs que sont le carbone, l'hydrogène et l'oxygène et d'éléments mineurs comme le soufre et l'azote. L'azote est un élément chimique particulièrement intéressant. Son abondance est faible dans la MOI des chondrites carbonées (< 2 wt%), mais elle peut atteindre des valeurs de l'ordre de 20 wt% proche du rapport cosmique ($C/N \sim 7$) dans des zones localisées d'IDPs. L'azote est par ailleurs un élément chimique très sensible aux processus thermiques.

La structure polyaromatique de la MOI peut évoquer une formation ou reprocessing de nature thermique dans le disque protosolaire, à partir de composés plus simples qui peuvent s'apparenter aux molécules composant la fraction dite soluble. L'hypothèse d'un chauffage nébulaire a été proposée pour expliquer les variabilités d'abondance de grains présolaires entre chondrites. Par ailleurs, l'idée que les chondrites auraient accrété une MOI similaire, et que les processus post-accrétionnels expliqueraient les variations chimiques et structurales entre chondrites, a été suggérée par différents auteurs au cours des dernières années.

L'objectif de cette thèse est d'utiliser l'azote comme contrainte à l'hypothèse d'homogénéité de la MOI dans le disque protosolaire. Une question posée est si les précurseurs carbonés à l'origine de la MOI des chondrites carbonées ont pu contenir des teneurs en azote de l'ordre de celles enregistrées dans certains IDPs stratosphériques, et perdre cet azote sous l'effet d'un processus thermique pré-accrétionnel dans le disque protosolaire. Des matériaux organiques riches en azote synthétisés en laboratoire - polymère de HCN et tholins - considérés comme des matériaux modèles raisonnables, ont été thermodégradés en laboratoire. La spéciation et l'abondance de l'azote dans les résidus formés ont alors été déterminées et comparées avec les données disponibles sur différentes chondrites et IDPs.

Ce manuscrit de thèse est composé de quatre chapitres. Dans le premier chapitre une présentation détaillée des objets naturels que sont les météorites, les IDPs et les micrométéorites antarctiques sera faite, un intérêt tout particulier sera porté sur les connaissances disponibles sur les phases organiques présentes dans ces cosmomatériaux, mais aussi aux processus ayant modifié cette matière, notamment sur les corps parents. En effet, la matière disponible aujourd'hui à l'analyse de laboratoire est en réalité la fin d'une longue histoire. Celle-ci tout d'abord nébulaire lors de la formation de la matière carbonée, s'est poursuivie sur les différents corps parents, avec notamment un métamorphisme thermique et une altération aqueuse. La description de ces processus donne donc au lecteur une vue d'ensemble de l'histoire de ces matériaux et reflète également la difficulté de bien identifier chaque processus afin de comprendre l'histoire complexe des cosmomatériaux. Y seront aussi décrits les matériaux analogues utilisés lors de ce

travail, les tholins et les polymères de HCN. Leur pertinence en tant que matériaux analogues sera également discutée. La problématique de travail sera enfin décrite de façon claire et concise.

Le second chapitre sera consacré aux différentes techniques analytiques qui ont été utilisées lors de mon travail de thèse afin de caractériser les matériaux, mais aussi de suivre le comportement de l'azote lors de nos expériences de thermodégradation. En effet une approche multi-analytique a été mise en œuvre afin de bien caractériser le comportement de l'azote en termes d'abondances, de structure, mais aussi de spéciation chimique. Les dispositifs instrumentaux utilisés afin de mener à bien les expériences de thermodégradation seront également décrits.

Le chapitre trois sera consacré à la description d'un des matériaux modèles, les polymères de HCN. Cette description est essentiellement basée sur l'utilisation de la spectrométrie de masse à haute résolution (Orbitrap). Celle-ci nous a permis de mieux comprendre l'organisation du matériau d'un point de vue moléculaire, mais également structural. Les polymères de HCN ont été étudiés par cette technique en préambule aux expériences de thermodégradation. En effet, le talon d'Achille de ces expériences est le manque de connaissance précise des matériaux analogues. Les tholins sont activement étudiés par de nombreuses équipes dans le monde. Les polymères de HCN sont eux moins intensivement étudiés, et jamais une étude de spectrométrie de masse à haute résolution n'avait été menée.

Le quatrième et dernier chapitre est lui consacré aux expériences de thermodégradation proprement dites. Celui-ci concerne plus particulièrement les expériences menées sur les tholins. Bien que les expériences équivalentes aient été menées sur les polymères de HCN, celles-ci ne seront pas décrites, l'ensemble des techniques analytiques n'ayant pas encore été utilisées afin de les caractériser, et notamment les analyses élémentaires des résidus, mais aussi la spectroscopie infrarouge, importante pour suivre l'évolution de la spéciation de l'azote. Le principe de ces expériences sera présenté au début du chapitre. Une description des tholins sera également faite en début de chapitre. Dans la suite du chapitre, les résultats seront décrits, et ils seront ensuite discutés tout d'abord d'un point de vue purement physico-chimique, puis dans un second temps en termes d'implications planétologiques.

Enfin une conclusion générale sera faite, dans laquelle les pistes de travail pour mieux contraindre l'histoire de la matière organique du Système Solaire seront évoquées. Des perspectives, en termes de moyens analytiques à mettre en œuvre, afin de mieux caractériser les résidus de thermodégradation seront également proposées.

Chapitre 1

La matière organique dans le Système Solaire : origine et évolution

La Terre collecte en permanence de la matière extraterrestre, issue de ce réservoir, avec un flux d'environ 40 000 tonnes/an, pendant son orbite autour du Soleil (Peucker-Ehrenbrink and Schmitz (2001)). Bien que les corps entrant dans l'atmosphère terrestre soient le plus souvent détruits (99%), formant ainsi les météores, certains atteignent le sol et peuvent être récoltés lors de campagnes de terrain : ce sont les météorites et micro-météorites. D'autres séjournent temporairement (de 1 mois à 1 an), dans la haute atmosphère et peuvent y être collectés, ce sont les IDPs (Interplanetary Dust Particules ou Particules de Poussière Interplanétaires en français). Tous ces matériaux sont ensuite disponibles pour être étudiés au laboratoire.

Certains de ces matériaux apportés sur Terre sont particulièrement intéressants, car il sont considérés comme étant parmi les plus primitifs du Système Solaire. Leurs compositions élémentaires sont très proches de celle de la photosphère solaire (Anders and Grevesse (1989)). C'est le cas des météorites de types chondrite, notamment celles carbonées de type CI. Ces corps contiennent non seulement des matériaux réfractaires (silicates par exemple) mais également de la matière organique. Ils vont alors nous renseigner sur les conditions de formation des premiers solides dans la nébuleuse proto-solaire (Huss (2003)), et nous permettre de tester les modèles de formation planétaire et d'évolution du disque proto-solaire (Shu et al. (1996), Shu et al. (2001)).

Ces différents types de cosmomatériaux contiennent tous de la matière organique macromoléculaire. Cette matière organique macromoléculaire, issue des différents cosmomatériaux, présente certaines similarités, notamment au niveau de la structure polyaromatique du squelette carboné. En effet, elle présente toujours les deux bandes Raman D et G caractéristiques de matériaux carbonés peu ordonnés. Cette matière organique présente également des différences, notamment au niveau des compositions élémentaires. Les macromolécules organiques des chon-

drites carbonées sont très pauvres en azote (moins de 2 % en masse pour la fraction insoluble), et principalement composées de carbone, d'hydrogène et d'oxygène. En revanche, les phases organiques des IDPs peuvent être très enrichies en azote, parfois jusqu'à plus de 20 % en masse, c'est à dire avec un facteur 10 ou plus d'enrichissement par rapport aux chondrites carbonées. Cette différence nous amène donc à nous poser la question de la composition du précurseur de la matière organique des différents cosmomatériaux. Cette question constitue la problématique de ma thèse.

1 Les météorites

1.1 Généralités

Les météorites sont des objets extraterrestres ayant survécu à l'entrée dans l'atmosphère de la Terre, du fait de la masse importante du corps avant l'entrée atmosphérique. Bien que principalement issus de collisions dans la ceinture principale d'astéroïdes, il existe également des météorites d'origine lunaire ou martienne. Les météorites provenant de la ceinture d'astéroïdes, entre les orbites de Mars et de Jupiter, sont divisées en deux grandes catégories.

D'un côté les achondrites et les sidérites qui sont issues de corps parents différenciés et ne sont donc plus représentatives des premiers processus physico-chimiques ayant eu lieu dans la nébuleuse solaire. En effet leurs compositions élémentaires sont très différentes de celle de la photosphère solaire (Figure 1.1 b).

D'un autre côté, les météorites dites chondritiques, qui sont issues de corps parents non différenciés et sont donc porteuses d'une information quant aux processus de formation des premiers solides du Système Solaire. Les chondrites, et principalement les chondrites carbonées, ont une composition élémentaire proche de celle de la photosphère solaire (Anders and Grevesse (1989) et Figure 1.1 a), ce qui confirme leur caractère primitif.

Les chondrites, roches sédimentaires, sont un assemblage de composantes de haute et de basse température, hors équilibre thermodynamique (Urey and Craig (1953) et Wasson and Kallemeyn (1988)). Leur nom provient de l'une de ces composantes, les chondres qui sont des objets sphéroïdaux sub-millimétriques à millimétriques, de structure et de composition variables (Derek W. G. et al. (1992)), mais généralement composés de phénocristaux de silicates ferromagnésiens, principalement olivine et pyroxènes, et d'une matrice, la mésostase, à composition feldspathique (Aparicio and Lauretta (2010)). Les chondres se sont formés il y a 4,567 milliards d'années dans la nébuleuse proto-solaire dans des conditions de haute température (Patterson (1955), Patterson (1956) et Wasserburg (1987)), et sont liés entre eux par une matrice composée de grains fins formés dans des conditions de basse température (Scott (1988)). Cette matrice

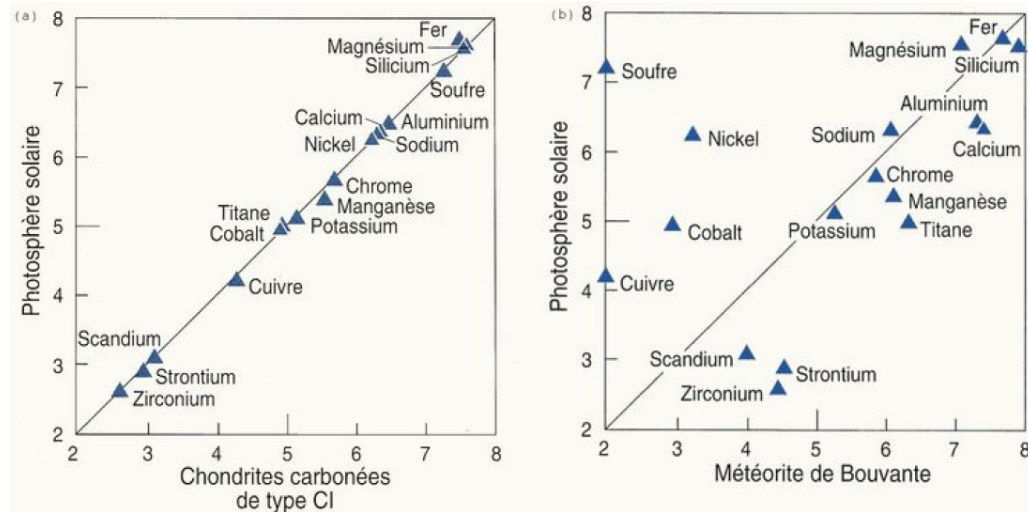


FIGURE 1.1 – Diagramme log/log de la composition élémentaire de la photosphère solaire par rapport à celle des chondrites carbonées de type CI en a (d’après Anders and Grevesse (1989) et Hutchison (2007)). Ce diagramme montre que les chondrites carbonées de types CI ont des compositions très proches de celle du Soleil, ce qui en fait des objets très primitifs. En b la composition d’une météorite différenciée, Bouvante, est également comparée à celle de la photosphère solaire, montrant ainsi la perte de corrélation liée à l’histoire géologique de l’objet.

peut également être riche en phases carbonées, pouvant ainsi contenir jusqu’à 5 % en masse de carbone, principalement sous forme de matière organique macromoléculaire (Kerridge (1985)).

Les chondrites présentent des variations de composition élémentaire mais également des différences minéralogiques et pétrographiques. Ceci nous amène donc à classer les météorites non différenciées en trois groupes en fonction de l’abondance des inclusions réfractaires, des chondres, de la matrice et des minéraux opaques (Figure 1.2).

- les chondrites à enstatite qui sont riches en métal et en sulfures, mais pauvres en inclusions réfractaires et en matrice. Elles sont subdivisées en deux sous-groupes : les EH riches en fer et les EL plus pauvres en fer.

- les chondrites ordinaires riches en chondres et pouvant contenir de 10 à 15 vol% de matrice, sont divisées en trois sous-groupes les LL : pauvres en fer et en métal, les L pauvres en fer et les H riches en fer et en métal.

- les chondrites carbonées, très riches en matrice et en carbone (Figure 1.2 et tableau 1.1). Celles-ci sont divisées en six sous-groupes, identifiés par la lettre C, suivi par une lettre se référant au nom de l’archétype du sous-groupe : I pour Ivuna, R pour Renazzo, V pour Vigarano,

O pour Ornans, M pour Murray, et K pour Karoonda.

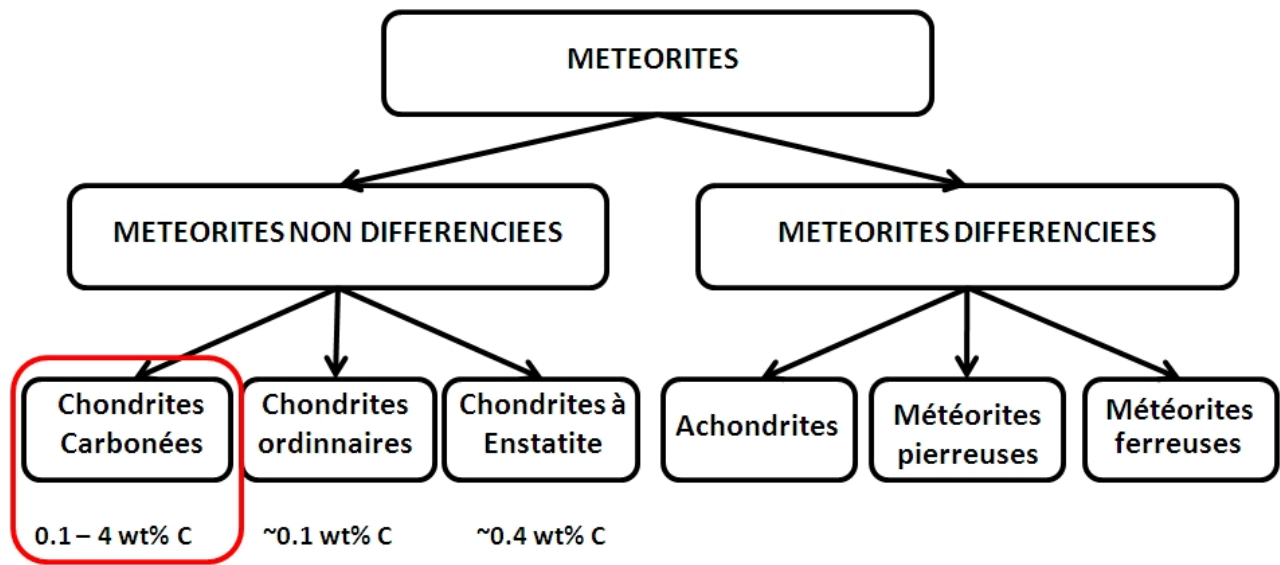


FIGURE 1.2 – Classification des météorites selon les critères de composition élémentaire et d’assemblages minéralogiques. Les chondrites carbonées sont encadrées en rouge car elles constituent le matériau le plus primitif du Système Solaire.

	CI	CM	CO	CV	CK	CR
Type pétrologique	1	1-2	3	2-3	3-6	1-3
Taille des chondres (mm)	-	0.27	0.15	1.0	0.8	0.7
Matrice (vol%)	99	70	30	40	75	30-50
Chondres (vol%)	0	20	40	45	15	55
CAI (vol%)	0	5	13	10	4	0.5
Métal (vol%)	0	0.1	1-5	1-5	trace	5-8
Carbone (poids%)	3.2	2.2	0.45	0.56	0.1	1.44

TABLE 1.1 – Synthèse des caractéristiques de la texture des chondrites carbonées (d’après Grady et al. (2000) et Rubin (2000) et Scott et al. (1993) pour la taille de chondres). La définition des sous-groupes est liée aux compositions élémentaires et des assemblages minéralogiques des chondrites. Le type pétrologique est lui relié aux abondances de chondres et de matrice notamment.

Les chondrites contiennent aussi des inclusions réfractaires ou CAIs pour Calcium Aluminium rich Inclusions, composées de minéraux de haute température ($T > 1800\text{K}$) (Yoneda and Grossman (1995)). Ces inclusions sont composées de phases comme le corindon et le spinelle (Anders and Grevesse (1989)). Les proportions de CAIs sont variables d’un groupe à l’autre de chondrites carbonées (Scott et al. (1993) et tableau1.1).

Comme décrit précédemment, les chondrites sont des objets composés de matériaux de haute température (les chondres et les CAIs) et de matériaux de basse température constituant la matrice. Les différentes composantes se sont formées dans des régions distinctes du disque proto-solaire (Figure 1.3). Les inclusions réfractaires de type CAIs étant formées dans les régions internes et chaudes ($T > 1800\text{K}$) du disque proche de l'étoile, les chondres un peu plus loin de l'étoile (1 UA) ($T = 1800$ à 2200K) et la matrice dans les régions plus externes et plus froides ($T < 500\text{K}$) (Scott (2007)). Les chondrites sont donc le résultat de mélanges entre différentes zones de la nébuleuse proto-solaire, dont les propriétés physico-chimiques étaient différentes (Ciesla (2009)).

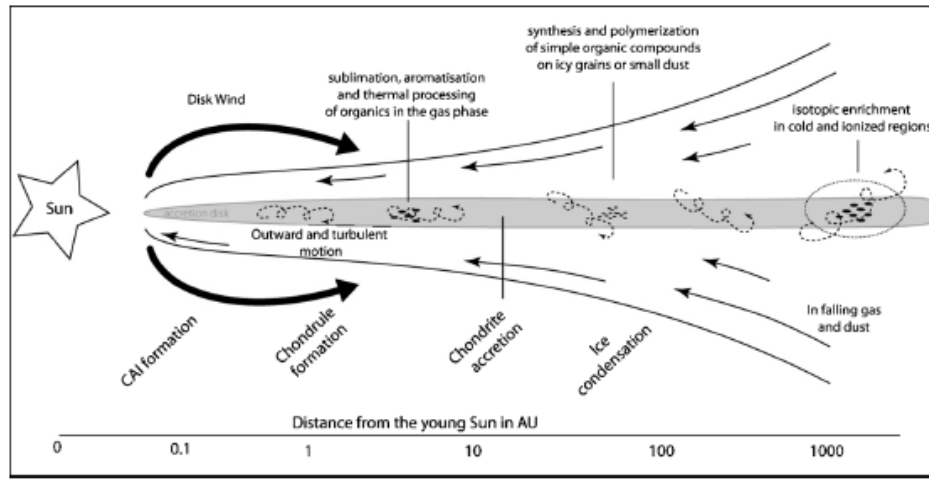


FIGURE 1.3 – Schéma de la nébuleuse solaire montrant les différents processus de mélange, ainsi que les zones de formation des différentes composantes des chondrites (d'après Remusat et al. (2010)).

Cet échantillonnage de différentes zones de la nébuleuse est aussi confirmé par les compositions isotopiques en oxygène des différents groupes de chondrites (ordinaires, à enstatite ou carbonées). En effet, ces compositions sont distinctes d'un groupe à l'autre et de même entre les différents sous-groupes. Toutes les chondrites d'un même sous-groupe possèdent néanmoins la même composition isotopique en oxygène (Clayton (2005), Scott (2007) et Figure 1.4).

Les compositions isotopiques de l'oxygène sont calculées grâce à l'équation suivante (valables aussi pour les autres éléments), dans le cas de l'oxygène, le standard est la composition de l'eau océanique (SMOW) :

$$\delta^x O = \left[\frac{\left(\frac{xO}{^{16}O} \right)_{\text{écht.}}}{\left(\frac{xO}{^{16}O} \right)_{\text{std.}}} - 1 \right] * 1000 \quad (1.1)$$

Les CI sont situées sur la TFL (Terrestrial Fractionation Line), droite de pente 0.5 qui présente les compositions isotopiques réalisées à partir d'un réservoir de composition terrestre.

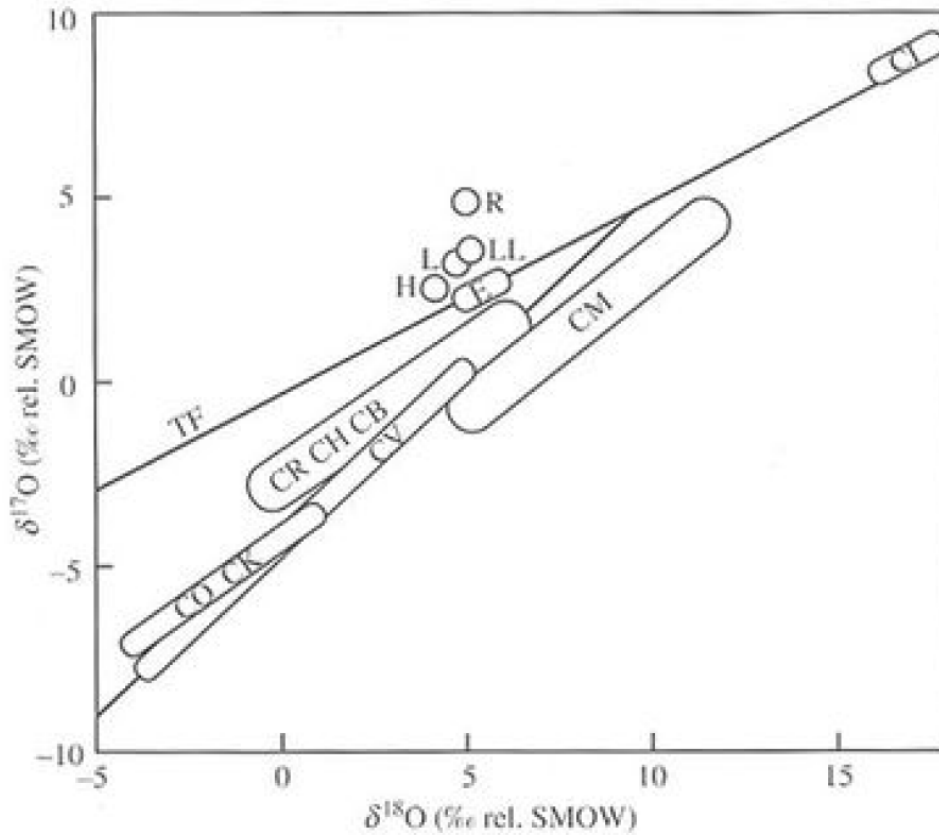


FIGURE 1.4 – Compositions isotopiques de l'oxygène dans les chondrites d'après Clayton (2005). TF est la droite de fractionnement terrestre. Les compositions sont indiquées en $\delta^x\text{O}$, c'est-à-dire en déviation par rapport à l'abondance des isotopes de l'oxygène dans les océans terrestres (SMOW), servant de référence.

Toutes les autres chondrites carbonées sont situées sous la TFL, la plupart s'alignant le long de la droite de pente 1, comme les CM et les CV par exemple. Ceci traduit un mécanisme de fractionnement de l'oxygène ne dépendant pas uniquement de la masse. Celui-ci peut s'expliquer par un enrichissement en ^{16}O provenant d'un ensemencement tardif de la nébuleuse par une source externe riche en ^{16}O ou alors par des mécanismes encore mal expliqués dans la nébuleuse, comme par exemple des effet d'auto-écranage par le monoxyde de carbone (Clayton (2005)).

Les différentes classes de chondrites occupent différentes zones de ce diagramme, ce qui implique qu'elles se sont formées à partir de réservoirs hétérogènes, de composition élémentaires et isotopiques distinctes. Tous ces processus conduisent à l'accrétion de matériaux différents par les corps parents. Ils sont dits primaires ou pré-accrétionnels. Ils ont agi directement dans la nébuleuse solaire et sont à bien distinguer des processus secondaires décrits dans la section suivante, ayant agi sur les corps parents.

La matière initiale, accrétée lors de la formation des corps parents a, en effet, été reprise dans leur histoire géologique et une classification découle de l'intensité variable de cette exposition. Deux processus majeurs modifient la matière primitive : le métamorphisme thermique et l'altération aqueuse. La description de ces deux processus post-accrétionnels permet de mettre en place une classification secondaire des météorites (Van Schmus and Wood (1967) et Sears and Robert (1988)). Cette classification fait apparaître après le nom du groupe un chiffre. Ce chiffre, de 3 à 1, traduit un degré de métamorphisme thermique croissant. De 3 à 1, ce chiffre traduit un degré d'altération aqueuse croissant. Le type 3 étant sub-divisé de 3.0 à 3.9 décrivant ainsi les différents degrés de métamorphisme thermique des chondrites de type 3 (Guimon et al. (1995), Bonal et al. (2006) et Bonal et al. (2007)). Cette sous-classification est appelée le type pétrologique. Le tableau 1.1 récapitule les contenus en chondres, matrice, CAIs et métal des chondrites carbonées ainsi que les types pétrologiques de chacun des sous-groupes de chondrites carbonées.

Les chondrites ont été affectées par l'histoire géologique de leurs corps parents (métamorphisme thermique, altération aqueuse et chocs). Cette histoire est importante car elle peut modifier les compositions isotopiques ou les assemblages minéralogiques initiaux.

1.2 Description des processus post-accrétionnels

Bien qu'abordés rapidement dans la section précédente, les processus pouvant modifier les caractéristiques des matériaux chondritiques, après l'accrétion des corps parents, sont abordés plus en détails ici. Ces processus sont à l'origine de la classification en groupes pétrologiques. Il existe trois classes de processus post-accrétionnels (ou secondaires), pouvant intervenir. L'altération aqueuse, liée à la "circulation" de fluides dans le corps parent, le métamorphisme thermique, principalement lié à la désintégration d'éléments radioactifs comme ^{26}Al et enfin les processus de choc dont les conséquences semblent très proches de celles du métamorphisme thermiques, du moins pour les organiques.

1.2.1 L'altération aqueuse

L'altération aqueuse va modifier le type pétrologique, le faisant ainsi évoluer de 3 vers 1 à mesure que l'intensité du processus augmentera. La description du degré d'altération aqueuse s'appuie sur des critères liés à la matrice et ont été décrits par Van Schmus and Wood (1967). Cette altération ne modifie pas la composition élémentaire des corps affectés, mais va en modifier l'assemblage minéralogique et la texture. Les traces d'altération aqueuse sont donc principalement portées par la matrice.

Les chondrites carbonées ayant subi de l'altération aqueuse sont les CI, les CM et les CR par ordre décroissant d'intensité. Il s'agit de chondrites de types 1 et 2. Le type 1 regroupe

toutes les CI, quelques CM et une CR, les autres étant de type pétrologique 2 (CM et CR) et 3 pour certaines CR (Abreu and Brearley (2010)).

Les météorites les plus altérées sont les CI, qui présentent une minéralogie très hydratée, avec une matrice constituée de grains fins de phyllosilicates (serpentes et saponites), des oxydes comme la magnétite (Fe_3O_4) ainsi que des sulfates et des carbonates. En effet les CI sont les chondrites carbonées les plus riches en eau, jusqu'à 15% en masse de roche totale (Alexander et al. (2010)).

Bien que partageant une altération aqueuse importante, les CI présentent des degrés d'altération différents d'une météorite à l'autre. Cette altération différentielle est mise en évidence par la corrosion progressive des sulfures par exemple. En effet, plusieurs types de sulfures sont observés. La pyrrhotite ($(\text{Fe},\text{Ni})\text{S}$) et la pentlandite ($(\text{Fe},\text{Ni})_9\text{S}_8$) correspondant à l'altération d'un précurseur commun la troilite (FeS). De même la présence de magnétite (Fe_3O_4) provient de l'oxydation de ce précurseur (Bullock et al. (2005)).

Cette première phase d'altération semble avoir été progressivement affectée par l'interaction de ces sulfures avec un fluide principalement aqueux, formant des sels dont des sulfates et ne laissant que de rares traces de pyrrhotite. L'étude de ces sulfures/sulfates, permet de mettre en évidence une altération croissante de la CI Tonk, vers Alais, vers Ivuna puis enfin vers Orgueil la plus altérée. Cette étude de la répartition des sulfures/sulfates, est confirmée par la composition élémentaire de la pyrrhotite restante, qui s'enrichit progressivement en Ni au fur et à mesure que l'altération aqueuse progresse (Bullock et al. (2005)).

La classification précédente des chondrites carbonées de type CI est également corroborée par la distribution des carbonates ainsi que la composition de leurs cations (Endress et al. (1996)). Celle-ci permet de dire que Tonk et Alais sont bien moins altérées que Ivuna elle-même moins altérée que Orgueil. De plus cette distribution cationique dans les carbonates, met possiblement en relief l'existence de plusieurs épisodes d'altération (Endress et al. (1996)), par l'existence de 4 lithologies différentes. Ceci permet aussi de décrire les CI comme des brèches. Le nombre de lithologies ayant été par la suite augmenté à 8 par Morlok et al. (2006), qui précisent également que l'altération s'est faite en système fermé, mais également évoquent la possible existence d'une bréchification pré-accrétionnelle, permettant la mise en place de la variabilité observée entre les différentes CI. L'existence d'autres phases minérales comme la ferrihydrite (oxyhydroxyde de fer), et possiblement de chlorite, confirme également la forte altération aqueuse subie par les CI.

Les autres chondrites carbonées ayant subi de l'altération aqueuse sont de type pétrologique 2. Il s'agit des CM et des CR. Les CM2 se différencient des CI par un degré d'oxydation beaucoup

plus faible des matériaux de leur matrice, l'absence de sulfates et de magnétite. De même le carbonate principal est la calcite et la variabilité du contenu cationique de ces carbonates est faible comparée à celle des CI.

Les sulfures sont eux de types pentlandite et pyrrhotite, mais composés de grains fins inclus dans une matrice de phyllosilicates. Ils témoignent d'un degré d'altération plus faible que pour les CI. Une phase particulière témoigne de l'altération des CM2, il s'agit de l'assemblage entre des serpentines, principalement de type cronstedite, et la tochilinite (sulfures hydratés), (Tomeoka and Buseck (1985)). De plus, aucun minéral argileux n'est décrit dans ces météorites attestant bien du moindre avancement de leur altération aqueuse.

Tout comme les CI, les CM présentent une variation du degré d'altération aqueuse, mise en évidence par Metzler et al. (1992). Plus récemment Rubin et al. (2007) a précisé cette variabilité en définissant plusieurs sous-types pétrologiques pour les CM allant de 2.0 pour les plus altérées à 2.6 pour les moins altérées. Cette étude s'appuie sur la description des carbonates, des serpentines et de la tochilinite, en termes de composition et de morphologie afin de décrire l'ensemble des CM2. Elle permet aussi l'établissement d'une bréchification pré-accrétionnelle suivie d'une altération progressive de matériaux provenant d'un seul corps parent. Ceci est confirmé par l'étude en diffraction des rayons X des compositions minéralogiques (Howard et al. (2009)).

Pour finir, les CR3 semblent relativement riches en phases préservées de l'altération aqueuse. La forte teneur en métal et en chondres dont la mésostase est préservée va en ce sens. Néanmoins, quelques indices montrent qu'une altération a quand même eu lieu. L'existence de bordures de phyllosilicates et/ou de carbonates autour des chondres, ainsi que l'existence de pyrrhotite, de pentlandite et de serpentine atteste d'une certaine altération aqueuse (Zolensky et al. (1993)). De plus la présence de magnétite dont certaines présentent une morphologie framboïdale, typique des CI, renforce cette idée (Weisberg et al. (1993) et Weisberg et al. (1995)).

L'altération aqueuse a donc modifié les assemblages minéralogiques de certaines chondrites, bien que leurs compositions élémentaires n'aient pas varié.

1.2.2 Composition du fluide d'altération

L'existence d'une altération aqueuse sur le corps parent pose alors la question de la composition et de l'origine du fluide altérant, ainsi que la durée de cette altération.

MacDougall et al. (1984) ont les premiers donné une durée d'altération de plusieurs millions d'années grâce à l'étude du radio-chronomètre $^{53}\text{Mn}/^{53}\text{Cr}$. Cette durée d'altération varie d'une classe de météorites à une autre. Elle est corrélée au degré d'altération décrit d'un point de

vue minéralogique. Les CI semblent avoir été altérées pendant une longue période, de l'ordre de 10 millions d'années, alors que les CM semblent avoir subi une altération pendant seulement quelques millions d'années (de Leuw et al. (2009)).

De même cette disparité de durée d'altération s'accompagne d'une variation des conditions physico-chimiques dans lesquelles elle s'est déroulée (température par exemple). Les CI ont semble-t-il été altérées à des températures de l'ordre de 100 à 150°C (Bullock et al., 2005; Zolensky et al., 1989). Les CM de leur côté ont subi une altération aqueuse à des température de l'ordre de 20 à 35°C, c'est-à-dire à basse température (Guo and Eiler (2007)). Cependant, des épisodes d'altération aqueuse pré-accrétionnels ne peuvent pas être écartés (Bischoff (1998) et Ciesla et al. (2003)).

Un paramètre important de l'eau astéroïdale est sa composition isotopique et principalement son rapport D/H. De nombreux auteurs se sont penchés sur ce problème en tentant de contraindre la composition isotopique de l'eau d'altération des corps parents des chondrites, par différentes approches. Ce paramètre est important car il permet de contraindre l'importance de l'altération aqueuse sur le corps parent, mais donne aussi des clés pour comprendre les compositions isotopiques de la matière carbonée des chondrites, qui est la principale phase porteuse de l'hydrogène et donc du deutérium.

Les mesures sont pour le moment contradictoires, et les compositions isotopiques de l'eau astéroïdale varient d'un auteur à l'autre. En 2010 Alexander et al. (2010) ont proposé d'estimer la composition de cette eau en mesurant séparément les composition isotopiques de l'hydrogène dans les IOMs et dans la roche totale, la composition de l'eau astéroïdale correspondant à la différence entre les deux. Cette mesure indirecte surestime les quantités d'eau et de deutérium mesurées, car elle néglige les organiques solubles qui contiennent aussi de l'hydrogène.

Néanmoins ceci permet d'avoir une estimation grossière des quantités d'eau contenue dans ces chondrites, les CI étant plus riches que les CM, elles-mêmes plus riches que les CR, ce qui est en accord avec les degrés d'altération aqueuse respectifs de ces objets. Les compositions isotopiques montrent aussi que l'eau restante dans les chondrites carbonées est plus pauvre en deutérium que la fraction organique insoluble, ce qui tendrait à prouver que l'eau astéroïdale était initialement pauvre en deutérium et qu'elle s'est enrichie au contact des organiques.

Robert (2001) a publié des données montrant que cette eau astéroïdale présente des compositions isotopiques de l'hydrogène allant de compositions appauvries par rapport au cas terrestre ($< 150.10^{-6}$) jusqu'à des enrichissements en deutérium atteignant des rapport D/H de l'ordre de 300.10^{-6} . Un maximum est observé pour des objets ayant une composition de leur eau glo-

bablement terrestre. Cette observation est néanmoins controversée car elle est issue d'un biais analytique quant aux météorites analysées.

La compréhension de la composition de l'eau astéroïdale est importante car elle permet de déterminer l'origine de l'eau d'altération et donc de la glace accrétée par les corps parents. Est-elle interstellaire ou trouve-t-elle son origine dans le Système Solaire ?

1.2.3 Métamorphisme thermique

Le métamorphisme thermique des chondrites est supposé avoir eu lieu pendant les quelques dizaines de millions d'années après l'accrétion des corps parents (McSween and Patchen (1988)). Il permet une augmentation de l'équilibre chimique et textural des composantes de ces corps, initialement non-équilibrés. Pour rappel le degré de métamorphisme thermique est noté de 3 à 6 dans les types pétrologiques, à mesure que son intensité augmente. La composition des olivines va s'homogénéiser, la mésostase des chondres initialement amorphe va cristalliser sous la forme de feldspaths secondaires par exemple (Van Schmus and Wood, 1967).

Les températures maximales de ce métamorphisme sont inférieures à la température d'apparition des premiers liquides silicatés, c'est-à-dire inférieures à 950°C. La source de chaleur généralement admise est la désintégration radioactive d'éléments à courte demi-vie tels que l' ^{26}Al ou le ^{60}Fe (McSween and Patchen (1988) et Scott and Krot (2005)), mais l'hydratation des minéraux est une réaction exothermique qui aurait pu fournir une source additionnelle de chaleur (Wilson et al., 1999).

Ce métamorphisme, modifiant les matériaux accrétés, va agir différemment en fonction de la structure interne du corps parent. Celle-ci n'est toujours pas définie (concentrique, ou agrégats) (Scott and Rajan (1981), Howard et al. (2010) et Figure 1.5), la structure contrôle pourtant la répartition et l'intensité du métamorphisme thermique.

Plusieurs modèles s'affrontent. L'un d'eux propose que le métamorphisme thermique permette la fusion des glaces accrétées et donc l'hydratation des minéraux de façon brutale, pouvant conduire à l'explosion des corps parents (Wilson et al., 1999). Cette hypothèse est cohérente avec la nature bréchique de certaines météorites.

L'autre propose au contraire une altération lente, avec un mouvement des fluides vers l'extérieur des corps parents ce qui permettrait d'expliquer les différents types pétrologiques par des profondeurs d'enfouissement des matériaux différentes (Young, 2001). Cependant les différences compositionnelles entre les différents groupes nécessitent plusieurs corps parents partageant une histoire thermique comparable. Les deux processus ont sans doute joué de concert. En effet

certaines chondrites carbonées de type CM2 contiennent des inclusion classifiés comme CI1.

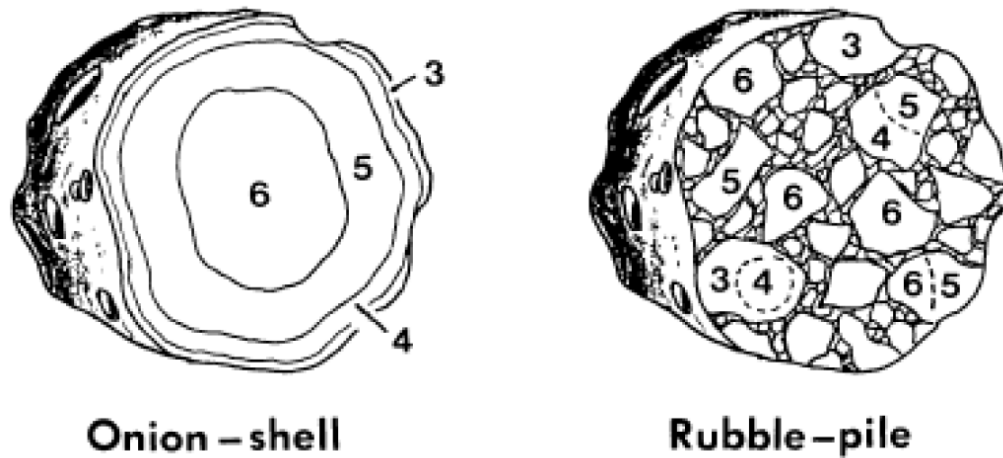


FIGURE 1.5 – Les deux modèles de structures internes des corps parents des chondrites. Le métamorphisme thermique, et surtout son intensité, va varier en fonction du type de structure, d’après McSween and Patchen (1988).

L’effet majeur de ce métamorphisme est un rééquilibrage des compositions chimiques des matériaux des chondrites. Il se traduit par une homogénéisation de la composition des olivines par exemple, initialement très hétérogène. Il aura aussi pour effet de modifier la texture des chondrites, avec par exemple une augmentation de la taille des cristaux dans la matrice.

Les CO et les CV sont les chondrites carbonées ayant subi le plus fort degré de métamorphisme thermique, mais sont aussi les plus pauvres en matière organique, avec moins de 1% en masse de carbone (Brearley and Jones (1998)).

De façon générale, un bon indicateur du métamorphisme thermique a été défini par Bonal et al. (2006). Cet indicateur se base sur l’évolution de la structure polyaromatique de la matière organique insoluble des chondrites carbonées. Il a par ailleurs permis d’affiner la classification des chondrites carbonées de type CO et CV (Bonal et al., 2006, 2007) du type 3.0 au type 3.9. Ces chondrites sont les principales sujettes à ce type de métamorphisme.

Le métamorphisme thermique a joué un rôle dans l’histoire des chondrites carbonées de types pétrologiques 3 et supérieur. Les types 1 et 2 ayant subi un métamorphisme thermique à des températures de l’ordre de 100 à 150°C lors de l’altération aqueuse (Bullock et al., 2005; Zolensky et al., 1989).

Ce métamorphisme va aussi permettre la fusion des glaces accrétées avec la roche lors de

la formation du corps parent. Cette glace fondue, majoritairement de l'eau, circulera alors dans le corps parent, permettant ainsi l'altération aqueuse décrite précédemment.

1.2.4 Les processus de choc

De nombreuses météorites présentent des traces d'un dernier processus ayant altéré leur composition chimique et minéralogique, à différents degrés (Bunch and Rajan (1988)). Les processus de choc ont eu lieu avant, pendant et après l'altération aqueuse et le métamorphisme thermique. En effet de nombreuses chondrites sont en réalité des brèches qui prouvent l'existence de tels processus au début de l'histoire du Système Solaire.

Ces processus de choc sont observés aussi bien dans les brèches que dans les chondrites non bréchifiées, sous la forme de métamorphisme de choc affectant l'assemblage minéralogique mais aussi sous la forme de fusion partielle liée à un impact. De fortes pressions, jusqu'à 90 GPa ont été enregistrées dans les chondrites (Stoeffler et al. (1988)).

La description de ces changements a alors aboutit à la mise en place d'une échelle décrivant l'intensité du métamorphisme de choc. Allant de S1 à S6, à mesure que l'intensité augmente, cette classification est basée sur l'apparition de veines de choc, de fusion partielle et pour les météorites le plus affectées, sur l'apparition de nouvelles phases minéralogiques de haute pression comme la ringwoodite ou la wadsleyite, deux polymorphes de haute pression de l'olivine.

Les chondrites carbonées sont un cas particulier. En effet celles-ci sont les météorites les moins affectées par les processus de choc. Il n'y existe pas de phases de haute pression, et donc les degrés de métamorphisme de choc associés (S5 et S6) n'y sont pas décrits. Un important travail sur les processus de choc dans les chondrites carbonées a été effectué par Scott et al. (1992), et la description suivante des processus de choc est essentiellement basée sur ce travail.

La plupart des CM2 et CO3 ne sont pas choquées, même si certaines d'entre elles contiennent des minéraux typiques d'un métamorphisme de choc, comme des olivines à extinction ondulante, typiques des degrés S2 à S3. Les CM2 ne contiennent pas non plus de veine de choc ou de poche de fusion partielle. Une des CO3 quant à elle présente une texture particulière liée à des chocs. La troilite est en effet décrite comme "moussante" (fizzed troilite). Cette structure correspond à une croissance entrelacée de la troilite avec un alliage de Fe et Ni adjacent suite à une fusion partielle, suivi d'une recristallisation rapide. Les olivines de cette météorite indiquent cependant un degré de métamorphisme de choc classé S1. Cependant, récemment des chondrites carbonées choquées de type CM ont été découvertes comme PCA91008 et WIS91600 (Yabuta et al., 2010).

Les météorites de type CV ne sont pas choquées, même si certaines d'entre elles contiennent des olivines classées S2 à S4. Une CV particulière Efremovka présente des chondres aplatis et tous orientés selon une direction préférentielle. Ceci témoignerait d'un processus de choc. Cette météorite contient aussi des petites billes de troilite provenant d'un métamorphisme de choc.

Les météorites CR contiennent toutes des olivines choquées de stade S1 à S2, mais Renazzo et MAC 87320 peuvent contenir des olivines de stade S3. Il faut cependant garder à l'esprit que ces météorites sont des brèches et que ces olivines de stade S3 ont probablement été formées avant l'assemblage final du corps parent lors d'épisodes de choc sur des corps parents antérieurs.

Les chondrites carbonées de type CK sont toutes classées dans les stade S1 à S3, sauf une, EET 83311 qui est fortement choquée. Certaines des CK de type S3 contiennent des olivines présentant des fractures planes et des plagioclases déformés. La météorite EET 83311, particulière car fortement choquée, est la plus affectée de toutes les chondrites carbonées. En effet elle possède des traces de fusion partielle assez étendue (jusqu'à 30 %). On y observe aussi des veines de fusion qui semblent avoir été générée par plusieurs épisodes de choc.

La matière organique sera également affectée par ces processus de choc. Beck et al. (2011) ont montré que les effets des chocs sur la matière carbonée serait proche des effets du métamorphisme thermique. Cependant la description des effets des chocs sur la matière organique est peu développée.

1.3 La matière organique des chondrites carbonées

Les chondrites carbonées ont pour particularité d'être riches en matière organique, cette dernière pouvant représenter jusqu'à 3.2 % en masse (Kerridge (1985)). La matière organique est constituée de deux composantes : la fraction soluble, dans les solvants organiques courants (le méthanol par exemple), ou SOM (Soluble Organic Matter) et la fraction insoluble ou IOM (Insoluble Organic Matter). La première est composée de petites molécules, au contraire de la seconde, composée d'une macromolécule de haut poids moléculaire et chimiquement inerte. La fraction insoluble est la fraction organique majoritaire. Cependant les abondances relatives de ces deux fractions sont hautement variables d'un sous-groupe à l'autre, la fraction insoluble représentant entre 70 et 99 wt% de la matière organique (Pizzarello et al. (2006) et Robert (2002)).

Les atomes qui constituent cette matière organique sont le carbone et l'hydrogène principalement, elle contient aussi des hétéroatomes tels que l'oxygène, l'azote et le soufre, par ordre d'abondance décroissante.

Il existe également un type particulier de matière organique mobile. C'est la fraction dite labile

qui a été décrite par un seul groupe (Sephton et al. (2003)). Cette fraction organique est libérée par des processus d'hydrolyses à haute température de la fraction insoluble et son existence réelle est encore fortement controversée. Elle ne sera pas décrite ici.

1.3.1 La matière organique soluble

La matière organique des chondrites carbonées a d'abord été détectée sous la forme de molécules solubles dans l'eau et les solvants organiques courants. En premier lieu sous la forme d'acides aminés. Ces molécules d'abord identifiées comme une pollution terrestre, ont finalement pu être attribuées à des molécules extraterrestres, suite à la chute de la météorite Murchison en 1969 (Kvenvolden et al., 1970). En effet, celle-ci a été récoltée très peu de temps après sa chute, et dans des conditions telles que les contaminations ont été restreintes. De plus les travaux de Miller et Urey (Miller and Urey, 1959) ont permis de démontrer qu'il était possible de produire des acides aminés de façon abiotique, ce qui renforce la possibilité de trouver de tels composés sur des corps d'origine extraterrestre. Ces acides aminés ont été au début détectés en mélanges racémiques comme pour l'isovaline par exemple. Ceci traduit une synthèse abiotique compatible avec une origine extraterrestre. De plus cet acide aminé est très rare sur Terre. Cependant de légers excès en forme L (forme biotique) ont, par la suite, été détectés pour certains acides aminés protéiques (Engel and Nagy, 1982; Cronin and Pizzarello, 1997). D'abord controversés, ces résultats ont par la suite été confirmés par la mesure de leurs compositions isotopiques en ^{13}C (Engel et al., 1990) et en ^{15}N (Engel and Macko, 1997).

La plus grande fraction de l'azote est contenue sous la forme d'acides aminés (Botta and Bada, 2002), et ces molécules azotées ont principalement été détectées dans les chondrites carbonées de type CM. Elles ont été étudiées en détail du fait de leurs possibles implications exobiologiques. Il y a près de 80 acides aminés extraterrestres détectés et identifiés dans les chondrites carbonées, dont 21 sont utilisables par les organismes biologiques. Les mélanges énantiomériques des acides aminés extraterrestres présentent des enrichissements en formes L, c'est-à-dire un enrichissement en formes biotiques (Glavin and Dworkin, 2009; Pizzarello and Cronin, 2000). Tous ces acides aminés présentent des enrichissements en isotopes lourds de l'hydrogène, de l'azote et du carbone. Ces anomalies peuvent atteindre des $\delta^{13}\text{C}$ jusqu'à +40‰ (Epstein et al., 1987; Pizzarello et al., 1991), des $\delta^{15}\text{N}$ de +60‰ en moyenne (Engel and Macko, 1997) et des δD jusqu'à +7245‰ (Epstein et al., 1987; Pizzarello et al., 1991; Pizzarello and Holmes, 2009). Ces enrichissements, outre l'identification de ces solubles comme étant extraterrestres, ont également permis de déterminer que ces acides aminés se sont formés, soit dans le milieu interstellaire, soit à partir d'un précurseur lui-même issu du milieu interstellaire (Cooper and Cronin, 1995). Du point de vue de la diversité moléculaire, tous les isomères des acides aminés ont été détectés, ce qui suggère plusieurs mécanismes de formation. La présence d'acides α -aminés peut être expliquée par des processus de formation abiotiques, compatibles avec des

réaction de type Strecker (Cronin et al., 1995). Cependant ces réactions ne permettent pas de former les acides β , γ et δ -aminés. Ceci suppose donc l'existence d'autres processus de production faisant intervenir différents précurseurs enrichis en isotopes lourds, de façon différente de celui des acides α -aminés (Cronin et al., 1993).

Il est important de noter à ce point que la plupart des analyses concernant les solubles et particulièrement les acides aminés ont été effectuées sur les chondrites de type CM et principalement sur Murchison. Seules quelques autres chondrites non CM ont été analysées : Mokoia et Allende (CV), Renazzo, GRA 95229 et LAP02342 (CR et CR Antarctique) (Pizzarello and Huang, 2002), Orgueil et Ivuna (CI) (Cronin and Moore, 1976; Cronin and Pizzarello, 1983; Ehrenfreund et al., 2001) et Tagish Lake (C2 non groupée) (Pizzarello and Huang, 2002).

Les molécules solubles, extraites des météorites, sont néanmoins majoritairement constituées d'acides organiques, les acides carboxyliques, leurs abondances pouvant être de 10 à 100 fois supérieures à celles des acides aminés ((Botta and Bada, 2002), Figure 1.6). Le plus abondant de ces acides étant l'acide acétique (CH_3COOH). Des acides sulfoniques et phosphoniques ont également été détectés, en plus faible quantité (Cooper et al., 1992; Pizzarello et al., 2006). Ces différents acides sont présents en quantités variables d'une chondrite carbonée à une autre (Botta and Bada, 2002), principalement entre Murchison et Orgueil. Les acides carboxyliques par exemple représentent jusqu'à 60 ppm dans Murchison pour une cinquantaine d'espèces identifiées, alors que seulement une trentaine d'espèces de ces acides sont identifiées dans les autres CMs, principalement Murray (Cronin et al., 1988; Shimoyama et al., 1989). Comme pour les acides aminés, tous les isomères de ces composés ont été détectés.

Le développement des techniques analytiques a par la suite permis de déterminer les rapports isotopiques dans ces composés solubles. L'acide acétique, à l'instar des autres acides monocarboxyliques, présente des enrichissements en isotopes lourds. Le $\delta^{13}\text{C}$ est compris entre +4.5 et 22.7‰ et le δD est compris entre +581 et +697‰. Tout comme pour les acides aminés, ces enrichissements témoignent soit d'une formation dans le milieu interstellaire soit d'une formation à partir d'un précurseur formé dans le milieu interstellaire (Krishnamurthy et al., 1992).

En plus de ces acides monocarboxyliques, 42 acides dicarboxyliques ont également été détectés par GCMS, dans Murchison (Cronin et al., 1993). Tout comme pour les acides aminés et les acides monocarboxyliques, la diversité isomérique est totale.

Les acides sulfoniques et phosphoniques ont été détectés principalement dans Murchison (Cooper et al., 1992, 1997). Ces acides présentent comme leurs homologues carboxyliques et les acides aminés des enrichissements en isotopes lourds, avec des $\delta^{13}\text{C}$ de l'ordre de +30‰. De plus tous ces composés voient leurs abondances diminuer à mesure que le nombre d'atomes de

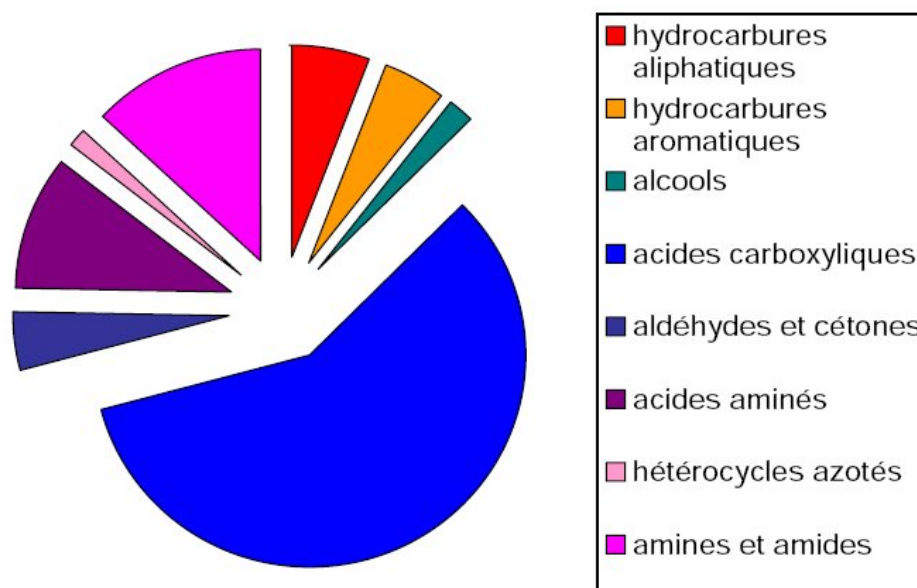


FIGURE 1.6 – Répartition des différents composés détectés dans la fraction soluble de la matière organique de la chondrite carbonée Murchison (CM2). La prédominance des acides carboxyliques est clairement visible (d'après Remusat (2005)).

carbone impliqués augmente, ce qui renforce leur caractère abiotique (Botta and Bada, 2002).

Des composés solubles, dans les solvants apolaires, sont également détectés, tels que des hydrocarbures aliphatiques et aromatiques de tailles variables (Cronin and Pizzarello, 1990; Sephton et al., 2001). Ces composés sont aussi visibles par l'utilisation des techniques d'ionisation laser couplées à la spectrométrie de masse (LDI-MS), dans plusieurs chondrites carbonées (Elsila et al., 2005).

Les hydrocarbures aliphatiques sont divisés en deux catégories : les volatils, comprenant de 1 à 7 atomes de carbone et les non volatils plus longs (Yuen et al., 1984; Kvenvolden et al., 1970). Ces composés sont d'origine extraterrestre, leurs compositions isotopiques, notamment en ^{13}C étant supérieures aux compositions terrestres. Comme pour les autres solubles, ces hydrocarbures montrent une très grande variabilité isomérique, leur concentration pouvant atteindre 35 ppm (Kvenvolden et al., 1970; Yuen et al., 1984). Il est intéressant de noter que les hydrocarbures volatils présentent la même tendance que les acides carboxyliques, c'est-à-dire que le $\delta^{13}\text{C}$ diminue quand le nombre d'atomes de carbone augmente (Yuen et al., 1984). Les deux familles de composés solubles possèdent donc probablement un lien génétique, sous la forme d'additions de carbone contrôlant cinétiquement le $\delta^{13}\text{C}$, et ce probablement à partir d'un même réservoir de carbone (Cronin et al., 1988).

Les hydrocarbures aromatiques comportent de 1 à 4 cycles benzéniques avec ou sans substitution (Oró et al., 1971; Studier et al., 1972). Leurs abondances sont de l'ordre de 20 ppm. Eux aussi présentent tous les isomères possibles, avec une dominance des formes non-substituées (Gilmour and Pillinger, 1994) et surtout des composés à 3 et 4 cycles. Ces hydrocarbures présentent des enrichissements en isotopes lourds (Krishnamurthy et al., 1992). La tendance décrite précédemment pour le ^{13}C est confirmée pour les composés les plus gros, c'est-à-dire pour un nombre d'atomes de carbone de 15 et plus (Gilmour and Pillinger, 1994). En revanche, ce n'est pas le cas pour les petits hydrocarbures aromatiques qui montrent la tendance inverse (Sephton et al., 1998). Les plus gros pouvant être formés par des réactions contrôlant cinétiquement le ^{13}C , et les plus petites par cracking de molécules aromatiques plus grosses. Ceci implique donc des cycles de formation/destruction de molécules (Sephton et al., 2000), le tout dans un milieu froid, type milieu interstellaire, afin d'expliquer les enrichissements en deutérium (Sandford et al., 2001). La synthèse de ces composés aromatiques est néanmoins encore débattue. Plusieurs mécanismes ont été proposés. Un écart de 7 ‰ (Gilmour and Pillinger, 1994) entre deux isomères du pyrène et du fluoranthène dans Murchison peut être interprété comme le signe de deux voies de synthèse. Cette observation est corroborée par une observation similaire dans les météorites antarctiques (Naraoka et al., 2000). Ceci signifierait qu'une voie de synthèse fait intervenir le pyrène et l'autre le fluoranthène, permettant la production de composés présentant des composition isotopiques différentes. Cependant, Sephton et al. (1998) proposent que la production des hydrocarbures aromatiques de la fraction soluble soit effectuée par cracking de la fraction insoluble. Cette hypothèse se base sur des mesures par pyrolyse effectuées sur la fraction insoluble, qui montrent que les aromatiques produits par la pyrolyse sont enrichis en ^{13}C . Ceci est alors interprété comme un lien génétique entre insoluble et soluble. Certains composés aromatiques hétérocycliques ont également été détectés comme des thiophènes ou des aromatiques azotés (Studier et al., 1972).

L'azote dans la fraction soluble de la matière organique chondritique est porté par de nombreuses fonctionnalités chimiques différentes. À l'inverse de la fraction insoluble les atomes d'azote hétérocycliques, aromatiques ou non, représentent une proportion mineure, comme les purines ou les pyrimidines (Cooper and Cronin, 1995), les principales phases porteuses de l'azote étant les acides aminés.

Bien que l'azote ait initialement été détecté dans les acides aminés, il existe un grand nombre de composés azotés : des amines, des purines ou des pyrimidines par exemple. Comme pour les autres composés solubles, l'étude isotopique menée sur les amines montre que ceux-ci sont d'origine extraterrestre, du fait de leurs enrichissements en isotopes lourds (D et ^{13}C) (Pizzarello et al., 1994).

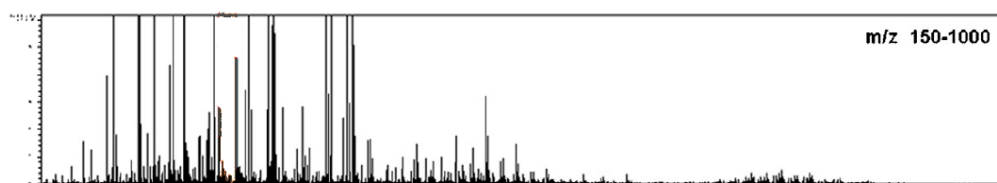


FIGURE 1.7 – Spectre de masse à haute résolution en mode positif d’ionisation, sur l’extrait de Murchison dans du méthanol. La très grande distribution des molécules détectées est clairement visible jusqu’à des masses de 1000 Da. Ce continuum de molécules pose la question du lien entre la fraction soluble et insoluble (d’après Schmitt-Kopplin et al. (2010)).

Les techniques d’extraction des composés solubles sont souvent critiquées du fait de leur agressivité sur la matière initialement présente dans les météorites (hydrolyse par exemple). Néanmoins la très grande richesse moléculaire des composés solubles a été mise en évidence récemment par Schmitt-Kopplin et al. (2010) (Figure 1.7), qui ont simplement solubilisé les molécules en plongeant un broyat de la météorite Murchison dans des solvants organiques courants (Figure 1.7). La solution ainsi produite, ayant été par la suite analysée en spectrométrie de masse à haute résolution. Cette étude a permis de mettre en évidence plusieurs milliers de composés, dont de nombreux sont riches en azote (près de 56 %). Cette description permet également de mettre en évidence l’existence d’un continuum de molécules jusqu’à des masses très importantes ($m/z \geq 1000$). Ce continuum pose la question du lien génétique entre la fraction soluble et la fraction insoluble de la matière organique des chondrites carbonées. En effet jusqu’à cette étude les composés solubles présentaient de petites masses au regard de celle de la fraction insoluble. Cette "marche" en masse est aujourd’hui remise en question par ce travail.

Bien que de nombreux composés azotés aient été détectés par Schmitt-Kopplin et al. (2010) (Figure 1.8), la formule brute globale de la fraction soluble présente toujours l’azote comme un élément mineur : $C_{100}H_{155}O_{20}N_3S_2$ pour la fraction soluble de Murchison (Schmitt-Kopplin et al., 2010) et $C_{100}H_{58}O_{18}N_3S_2$ pour la fraction insoluble de Murchison (Alexander et al., 2007).

1.3.2 La matière organique insoluble

La fraction insoluble de la matière organique des chondrites carbonées correspond au résidu d’une attaque acide par un mélange HCl-HF de fragments de matrice brute, après lavage de la fraction soluble par différents solvants (eau, méthanol et chloroforme) (Gardinier et al., 2000; Remusat et al., 2005; Orthous-Daunay, 2011). L’attaque par HCl permet d’éliminer les carbonates, les silicates étant dissous dans un second temps, par un mélange de HCl et de HF. Une troisième attaque par HCl pur est effectuée, après l’élimination des silicates, afin de dissoudre les sels fluorés formés dans l’étape précédente. Enfin, les solubles restants sont lavés par un mélange de méthanol et de chloroforme, le résidu, principalement organique, étant finalement séché dans une atmosphère d’argon pur. Une version modifiée de ce protocole a été développée

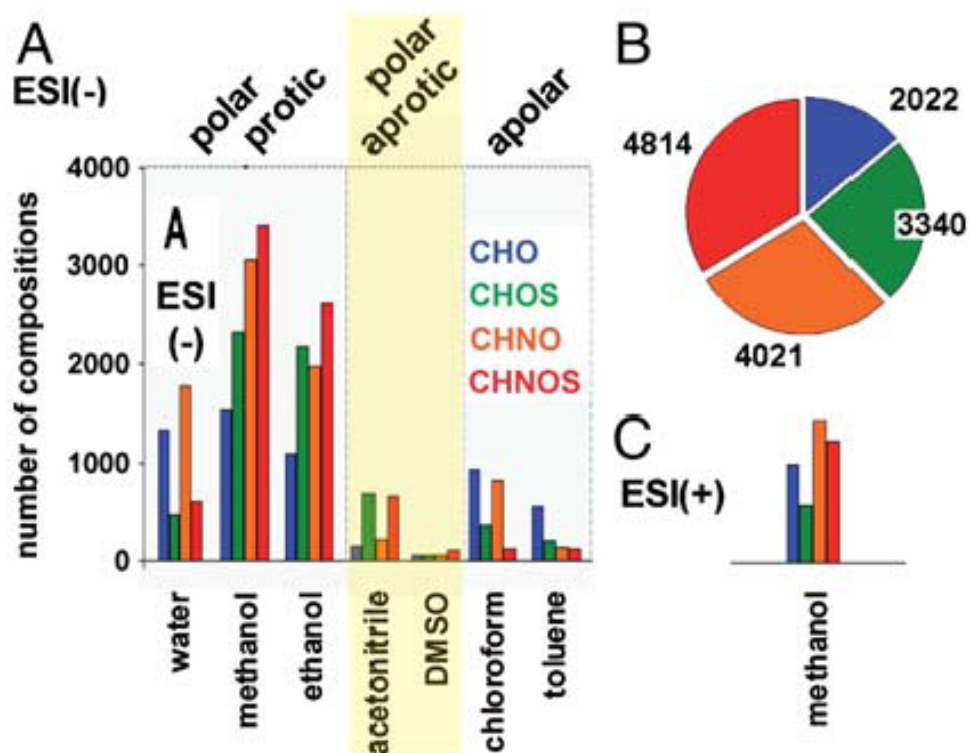


FIGURE 1.8 – Répartition des formules brutes attribuées pour la fraction soluble de Murchison en mode d'ionisation négatif pour différents solvants (en A) et en mode positif pour le méthanol seulement (en C). La majorité (environ 56 %) des molécules contiennent de l'azote, bien que l'azote reste un élément mineur dans la formule brute générale de la fraction soluble $C_{100}H_{155}O_{20}N_3S_2$ (d'après Schmitt-Kopplin et al. (2010)). En C le nombre d'attributions obtenues avec le méthanol en fonctions des atomes inclus dans la structure.

par Orthous-Daunay (2011), celle-ci faisant intervenir de l'acide borique en plus de HCl lors de la dernière attaque acide. De plus, le réacteur dans lequel cette déminéralisation est effectuée a été entièrement repensé. Désormais, il n'est plus nécessaire d'ouvrir le réacteur en cours de déminéralisation, et la quantité minimale requise d'échantillon est plus faible qu'auparavant (Orthous-Daunay, 2011).

Cette technique d'extraction peut devenir problématique dans le cas de certaines fonctions chimiques, et notamment les nitriles. En effet, il a été montré par Carrasco et al. (2009) que les attaques acide par HCl, menées sur les tholins détruisent totalement les nitriles (Figure 1.9), quel que soit leur lien avec le reste du matériau (aromatique ou aliphatique). Une certaine fraction de l'azote des IOMs peut donc avoir été perdue lors de la procédure d'extraction.

De plus, ce résidu bien que principalement composé de matière organique, peut également contenir certains minéraux, comme des sulfures, des oxydes, des carbures de silicium ou des

nano-diamants (Lewis et al., 1975).

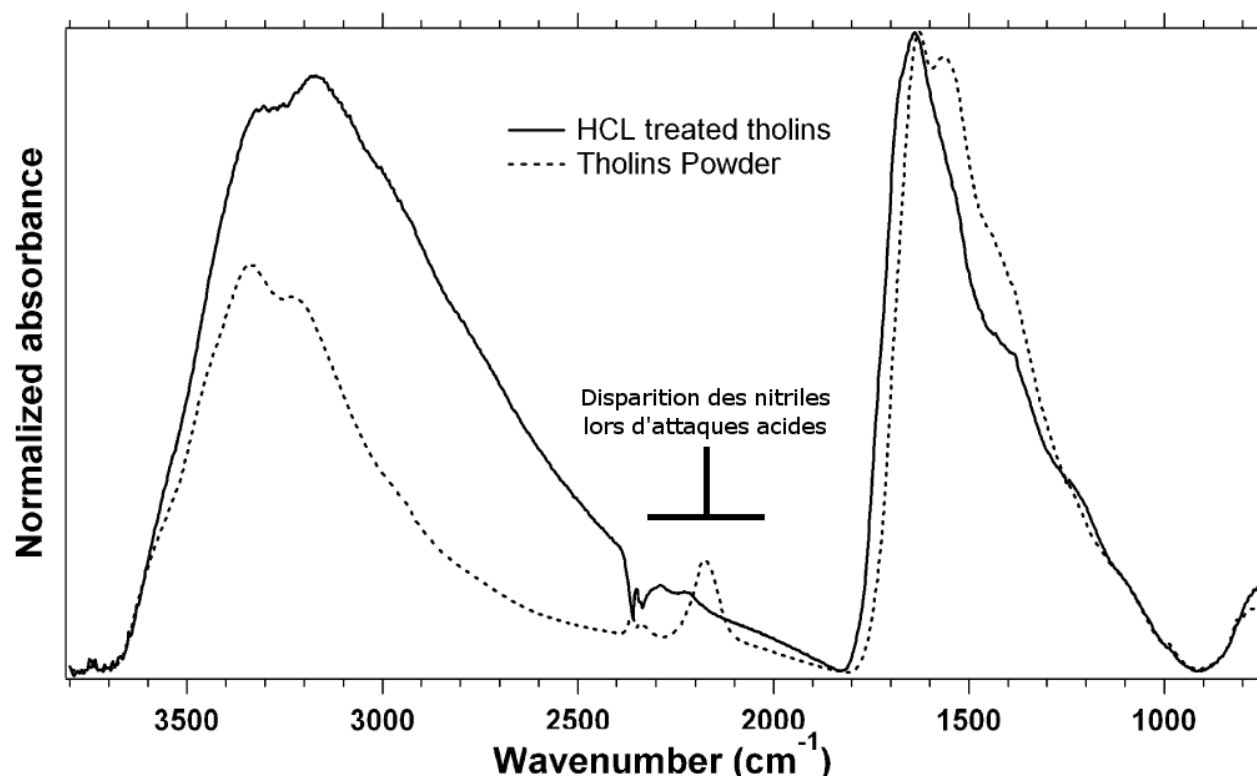


FIGURE 1.9 – Spectres infrarouges de tholins de type SA98 avant et après attaque acide par HCl, un des acides utilisés lors de la déminéralisation des fragments de matrice des chondrites carbonées pour produire les IOMs. Cette expérience pose la question de l’innocuité de cette procédure sur les fonctions chimiques de l’IOM et dans notre cas sur son effet vis-à-vis des fonctions azotées, d’après (Carrasco et al., 2009).

Cette fraction insoluble est la phase organique majoritaire dans les chondrites carbonées, elle peut en effet représenter de 70 à 99 % de la fraction organique totale (soluble + insoluble) (Hayes, 1967; Kerridge, 1985). Cette matière organique insoluble des chondrites est également la phase porteuse majoritaire des gaz rares (Marrocchi et al., 2005).

Les études en pyrolyse/GC-MS et par oxydation (par le dichromate de sodium) de la macromolécule organique des chondrites carbonées, montrent qu’elle est constituée de petits domaines aromatiques de 2 à 3 cycles (?Sephton et al., 2000; Kitajima et al., 2002; Wang et al., 2005). Ces domaines polyaromatiques sont aussi détectés par microscopie électronique en transmission à haute résolution (Derenne et al., 2005). La spéciation (fonctions chimiques dans lesquelles un élément chimique est impliqué) du carbone est également décrite par la RMN du ^{13}C qui démontre la présence de carbone aromatique et de carbone aliphatique dans les IOMs de Murchison et de Orgueil ((Gardinier et al., 2000) et Figure 1.10), tout comme la spectroscopie

infrarouge ((Orthous-Daunay, 2011) et Figure 1.11). Ces domaines polyaromatiques sont reliés entre eux par des chaînes carbonées relativement courtes, de 2 à 9 atomes de carbone (Hayatsu et al., 1980; Remusat et al., 2005). Des chaînes aliphatiques sont aussi présentes sous la forme de substituants alkyles (Hayatsu et al., 1977).

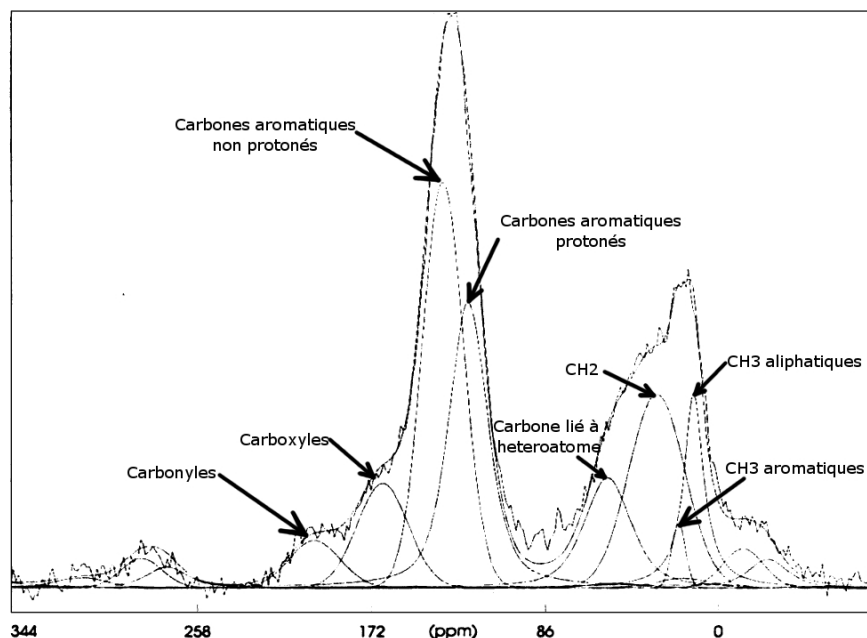


FIGURE 1.10 – Spectre de RMN du ^{13}C pour l'IOM de Murchison, mais aussi valable pour celui de Orgueil, d'après (Gardinier et al., 2000).

La matière organique macromoléculaire des chondrites carbonées contient également des hétéroatomes, l'oxygène, l'azote et le soufre. L'oxygène est principalement inclus dans ces chaînes carbonées, sous la forme de ponts éthers et esters (Hayatsu et al., 1980; Sephton et al., 1998), également identifié dans les pyrolyses en présence de Hydroxyle de Tetramethylamonium (TMAH) et par oxydation par le Tetroxyde de ruthénium (RuO_4) (Remusat et al., 2005,?). Il existe aussi de l'oxygène présent sous la forme de fonctions carbonyle détectées en C-XANES (?) et confirmé en RMN du ^{13}C ((Gardinier et al., 2000) et Figure 1.10). Ces groupements fonctionnels sont aussi décrits en infrarouge, tout comme les groupements carboxyle ((Gardinier et al., 2000; Orthous-Daunay, 2011) et Figure 1.11), dont la présence est confirmée par les expériences de pyrolyse effectuées par Remusat et al. (2005).

Les compositions élémentaires, c'est-à-dire les rapports H/C et O/C des IOMs, les rapprochent de kérogènes de type III, bien que des différences structurales existent. Les analyses élémentaires menées sur les IOMs de différentes météorites ont montré des différences inter-classes, même pour les objets les plus primitifs, mais aussi des différences intra-classes (Alexander et al., 2007). Ces différences peuvent être interprétées comme le signe d'une hétérogénéité de précurseurs directement dans la nébuleuse, c'est-à-dire avant l'accrétion des corps parents. Cependant

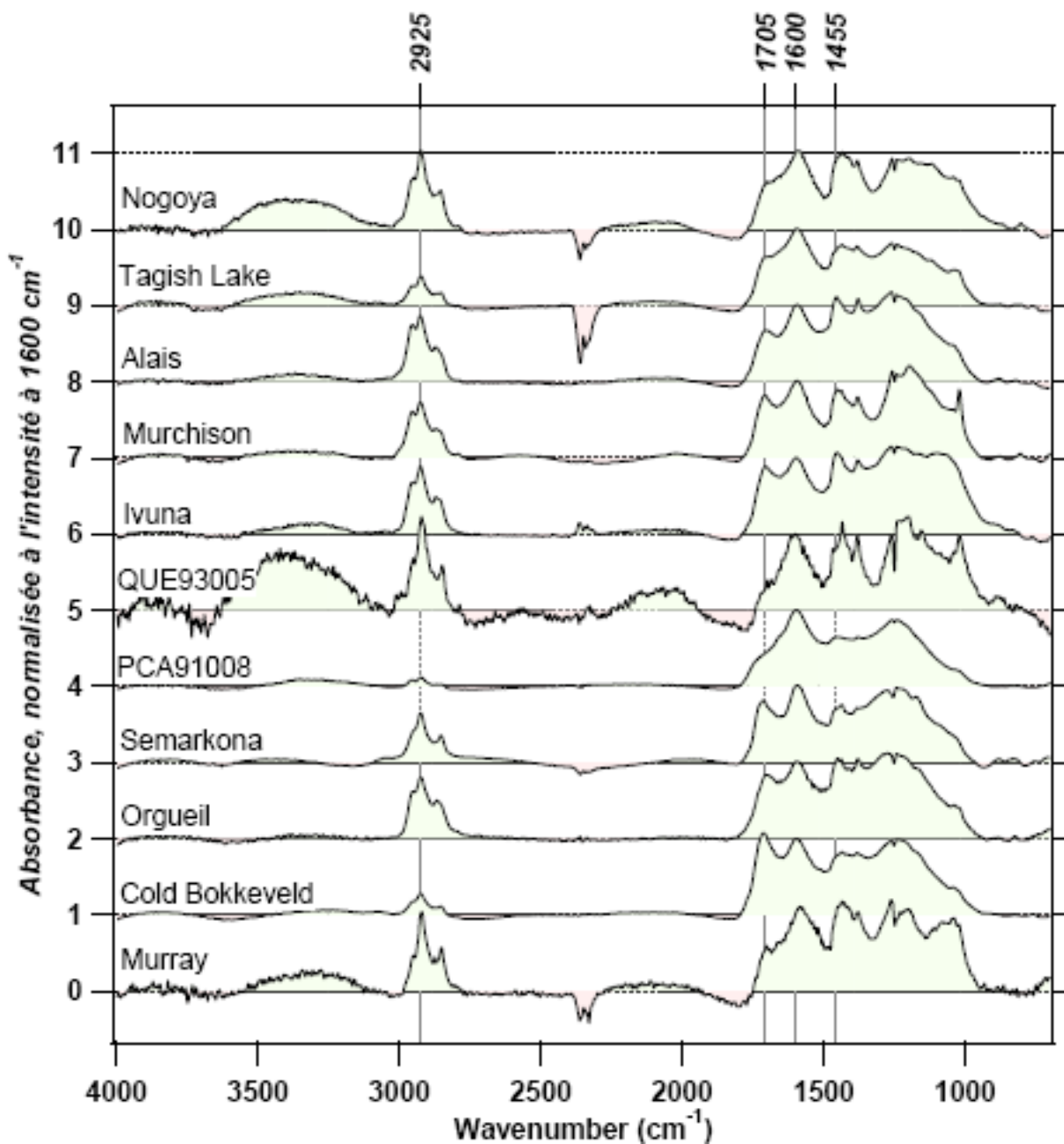


FIGURE 1.11 – Spectres infrarouges des IOMs de différentes chondrites carbonées. On remarque aisément l’ubiquité des fonctions méthyles et méthylènes dans ces spectres autour de 2925 cm^{-1} , ainsi que la présence de fonctions oxygénées vers 1705 cm^{-1} (étirement de $\text{C}=\text{O}$), pouvant être interprétées comme étant des carbonyles, (d’après Orthous-Daunay (2011)). Les bandes à 1600 et 1455 cm^{-1} correspondent respectivement aux aromatiques et aux aliphatiques.

les auteurs (Alexander et al., 2007) mettent en évidence que les variations de compositions élémentaires ne sont pas corrélées avec les abondances en volatils. Ces variations sont alors interprétées comme le résultat de modifications post-accrétionnelles d’un précurseur organique

commun. En effet les chondrites carbonées de type CM chauffées, sont positionnées entre les objets primitifs (CI, CM et CR, donc de type 1 et 2) et les objets de type 3 ayant subi un métamorphisme thermique. Celui-ci s'accompagnant d'une perte des hétéroatomes (H, O et N). Un processus de dégradation thermique de type pyrolyse, directement sur les corps parents, est alors évoqué pour expliquer cette tendance (Alexander et al., 2007), mais l'existence de ce processus avant l'accrétion ne peut pas être écartée.

L'azote n'est détecté par pyrolyse dans aucune fonction de type amine ou amide (Remusat et al., 2005), ce qui est cohérent avec l'absence de signature de ces fonctions dans les spectres infrarouges ((Orthous-Daunay, 2011) et Figure 1.11). La RMN du ^{15}N confirme également cette absence et révèle la présence d'azote hétérocyclique inclus dans des pyrroles (Remusat et al., 2005; Sephton et al., 2003), description en accord avec l'absence de produit azoté dans les expériences de pyrolyse (Remusat et al., 2005), du fait de leur forte résistance thermique.

L'azote est aussi sujet à de forts enrichissements isotopiques en ^{15}N (Alexander et al., 2007; Busemann et al., 2006). Cet élément est très étudié du fait de sa présence dans les acides aminés (Glavin and Dworkin (2009)), et dans notre cas du fait de sa disparité d'abondance entre les différentes phases organiques macromoléculaires extraterrestres (voir plus loin). On trouve également l'azote sous forme de fonctions nitrile, C et N triplement liés (Remusat et al. (2005) et Derenne and Robert (2010)).

L'azote ne représente en moyenne que 2 wt% de l'IOM, ce qui en fait un élément mineur dans les chondrites carbonées. Par exemple l'IOM de Murchison possède la formule brute suivante $\text{C}_{100}\text{H}_{58}\text{O}_{18}\text{N}_3\text{S}_2$ (Alexander et al. (2007)), où l'azote est le quatrième élément le plus abondant, très loin derrière le carbone, l'hydrogène et l'oxygène.

Le soufre, enfin, est trouvé sous forme de ponts disulfures et de cycles aromatiques à cinq membres de type thiophènes (Komiya et al. (1993), Derenne et al. (2002), Remusat et al. (2005) et Orthous-Daunay et al. (2010)), c'est lui aussi un élément mineur.

Du point de vue de la structure de cette matière organique macromoléculaire, les études en microscopie électronique en transmission à haute résolution (Derenne et al., 2005) ont montré que cette matière organique présente un faible niveau d'organisation de ces unités polyaromatiques. Les tailles de ces unités, 2 à 3 cycles en diamètre, sont plus petites que celles observées dans le milieu interstellaire (MIS). Néanmoins, les auteurs ont proposé un lien génétique entre les unités polyaromatiques de MIS et celles des IOMs des chondrites. En effet les unités polyaromatiques observées dans les chondrites seraient des reliquats du MIS. Les petites molécules polyaromatiques du MIS seraient préférentiellement dissociées par le rayonnement UV. Elles

pourraient cependant être protégées lorsqu'elles sont intégrées dans des grains (Derenne et al., 2005). Cette intercomparaison a été remise en question par des expériences d'irradiation de glaces, permettant de reproduire les observations astronomiques et la composante aliphatiques des IOMs. Néanmoins, aucune structure aromatique comparable avec celle des IOMs n'a été reproduite dans ces expériences par Dartois et al. (2004) (Dartois et al., 2004, 2005).

Le carbone organique des chondrites carbonées présente des variabilités de spéciation qui ont été mises en évidence en spectroscopie RMN du ^{13}C par Cronin et al. (1987). La principale différence concerne le rapport carbones aromatiques/carbones aliphatiques, qui varie de façon importante entre Murchison (CM2) et Orgueil (CI1). Cette différence a également été confirmée par Cody et al. (2002) et Cody and Alexander (2005), qui montrent une différence prononcée de ce rapport entre Murchison, Orgueil et Tagish lake (C2 non groupée) et EET 92042 (CR2). Ils montrent que la CR2 est moins aromatique que Orgueil elle-même moins aromatique que Murchison, la plus aromatique étant Tagish Lake.

Spéciation du carbone (en %)	Murchison	Orgueil
CH_3 aliphatiques	2.5 à 3.5	5.6 à 6.6
CH_3 aromatiques	0.3 à 0.7	0.9 à 1.1
CH_2	10.7 à 15.1	10.7 à 12.8
C lié à hétéroatomes	5.5 à 7.8	6.2 à 7.4
C aromatiques protonés	12.8 à 18.1	15.5 à 18.6
C aromatiques non protonés	50.9 à 65.4	42.8 à 52.1
Carboxyles	2.3 à 3.2	6.2 à 7.4
Carbonyles	0.5 à 0.7	2.7 à 3.2

TABLE 1.2 – Quantification en % des différentes spéciations du carbone dans les IOMs de Murchison et d'Orgueil par RMN du solide du ^{13}C (d'après (Gardinier et al., 2000)).

Les études menées en RMN du solide sur le ^{13}C et le H montre que les fractions insolubles de la matière organique des chondrites carbonées Orgueil et Murchison sont similaires, du moins du point de vue de la spéciation du carbone (Figure 1.10). Huit spéciations différentes ont alors été mises en évidence, chacune ayant été quantifiée (Tableau 1.2). Une étude similaire sur Murchison a été réalisée par Cody et al. (2002) sur le ^{13}C et le H.

Ce résultat est en accord avec la spectroscopie infrarouge (Matrajt et al., 2004) et les expériences de pyrolyse (Wang et al., 2005). Il a été interprété par Cody and Alexander (2005) comme le résultat de l'altération aqueuse ayant eu lieu sur le corps parent. Ce résultat est à nuancer car seul un représentant de chaque type pétrologique a été analysé. De plus le classement ne suit pas l'évolution du type pétrologique, comme c'est le cas pour les chondrites de type 3, pour lesquelles l'aromaticité varie avec le métamorphisme thermique (Bonal et al.,

2006). La variabilité observée par Cody and Alexander (2005) ne peut donc pas être reliée de façon claire et univoque à l'altération aqueuse sur le corps parent, mais il semble clair que l'histoire astéroïdale modifie la structure du squelette carboné des IOMs.

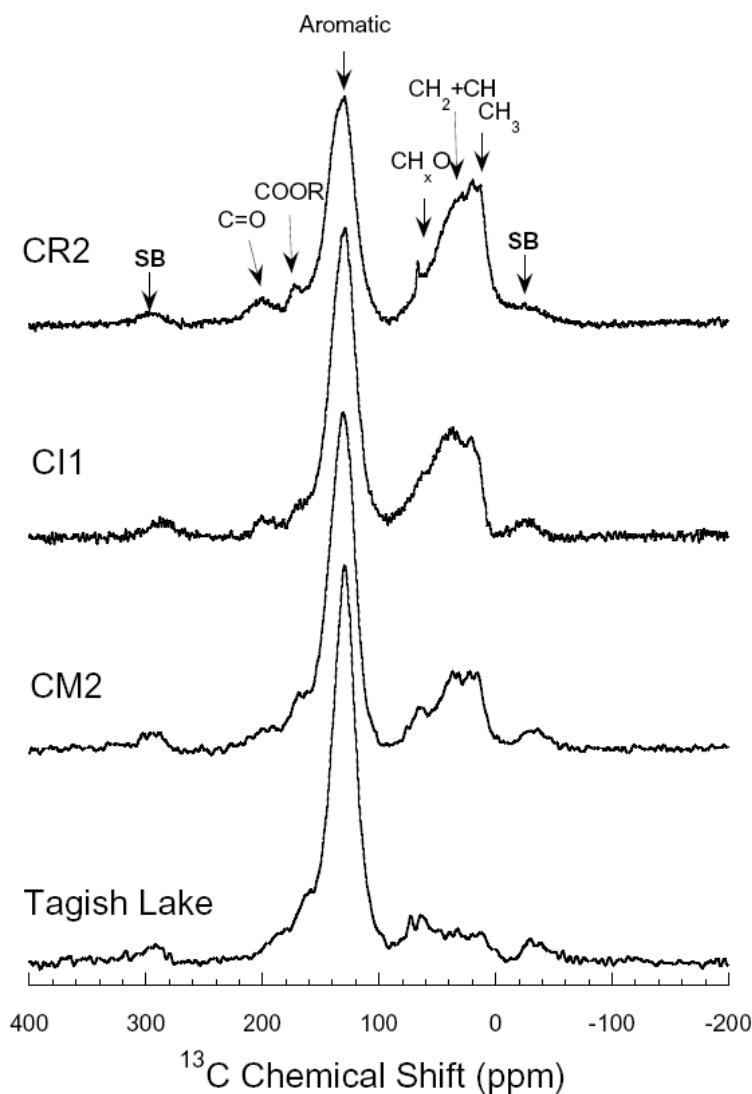


FIGURE 1.12 – Spectres RMN du ^{13}C de quatre IOMs de chondrites carbonées appartenant à différents types pétrologiques. La principale différence entre ces objets est le rapport aromatique sur aliphatique qui varie. Cependant cette variation ne semble pas corrélée au type pétrologique (d'après Cody and Alexander (2005)).

Les mesures de Binet et al. (2002) par résonance paramagnétique électronique ont montré que les IOMs des chondrites carbonées contiennent des radicaux et des diradicaloïdes organiques (Binet et al., 2004). Ces radicaux étant concentrés dans des zones enrichies en D. Cette distribution est opposée à ce qui est observé dans les charbons terrestres, dans lesquels les radicaux sont répartis de façon uniforme. Ces radicaux sont interprétés comme étant des reliquats de la synthèse des macromolécules organiques. Ils auraient été préservés de l'altération aqueuse.

Ils sont aussi cohérents avec les modèles de formation des fractions aliphatiques de la matière organique par des cycles de formation/destruction dans le milieu interstellaire ou dans des conditions proches de celle du milieu interstellaire, en l'occurrence dans les zones externes du disque proto-solaire (Greenberg, 1984).

La combinaison de toutes ces techniques de caractérisation et la compilation de leurs résultats a permis récemment de proposer un modèle de formule structurale de l'IOM de Murchison, reprenant toutes les spéciations précédentes (Remusat et al., 2007; Derenne and Robert, 2010).

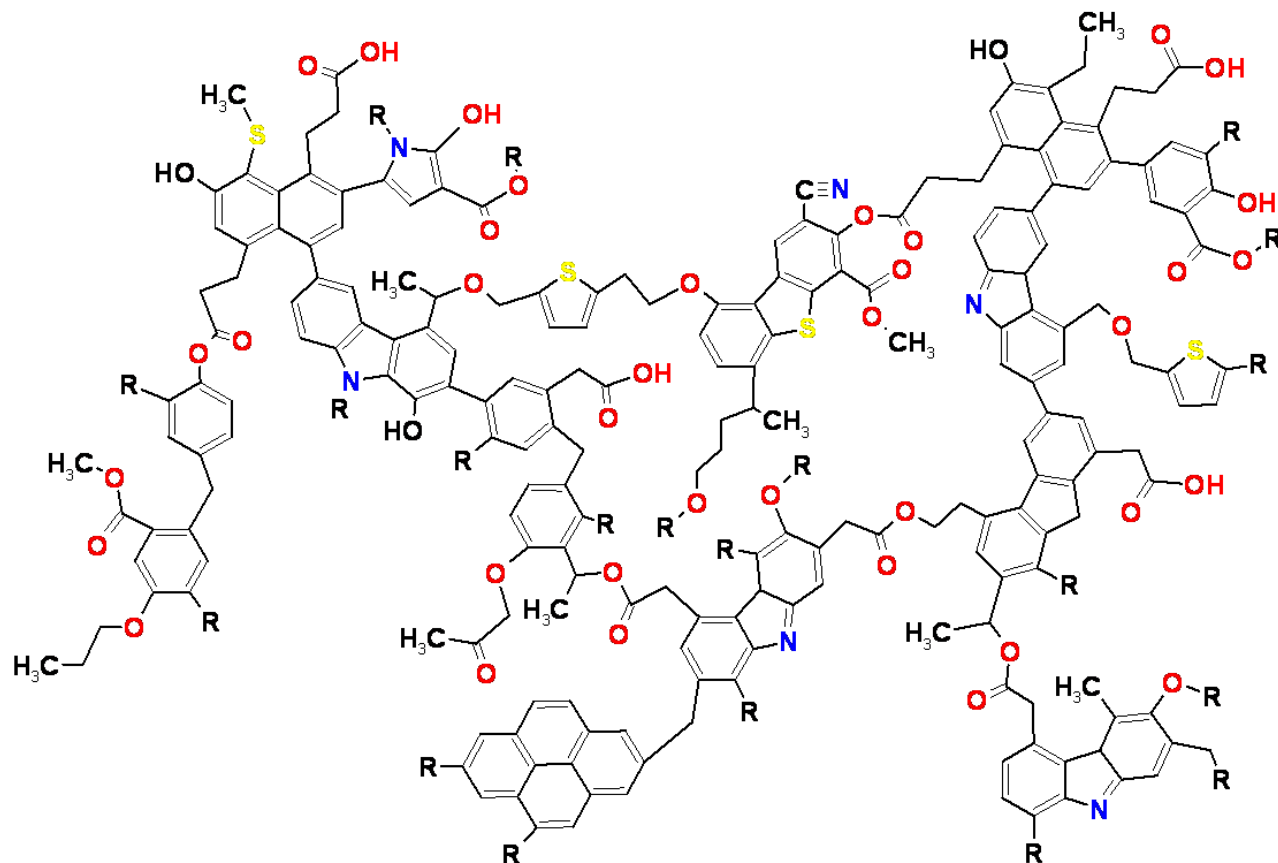


FIGURE 1.13 – Formule structurale schématique de l'IOM de Murchison une CM2, reprenant toutes les observations faites sur l'IOM (d'après (Derenne and Robert, 2010)).

L'isotopie de cette matière organique insoluble nous permet aussi d'obtenir certaines informations sur les processus et le lieu de la formation de cet IOM. Cette étude a commencé au début des années 1980. Ces études portaient sur l'ensemble de l'IOM (Kolodny et al., 1980; Robert and Epstein, 1982; Kerridge, 1983). Comme pour les composés solubles, les IOMs de chondrites carbonées sont enrichis en isotopes lourds (D, ^{13}C et ^{15}N). Les $\delta^{13}\text{C}$ sont de l'ordre de -15‰ , les δD vont jusqu'à des valeurs de $+2500\text{‰}$ et les $\delta^{15}\text{N}$ sont compris entre $+10$ et $+150\text{‰}$. Ces enrichissements ont été interprétés comme le signe d'une origine interstellaire de la matière organique insoluble (Robert and Epstein, 1982; Yang and Epstein, 1983; Alexander et al.,

1998). Par exemple les enrichissements en D sont probablement le résultat d'une chimie à basse température (Sandford et al., 2001), avec des réactions de types ions-molécules entre la matière organique et des ions H_3^+ . Cependant l'hypothèse d'une formation dans la bordure extérieure du disque proto-solaire ne peut pas être écartée.

Les isotopes du carbone (^{13}C), de l'azote (^{15}N) et de l'hydrogène (D) sont étudiés dans les IOMs chondritiques (Robert and Epstein (1982), Alexander et al. (1998) et Alexander et al. (2007)), afin d'obtenir de nouvelles informations quant à l'origine de la matière carbonée chondritique. Les chondrites carbonées présentent toutes des IOMs enrichies en deutérium, avec des valeurs pouvant atteindre des $\delta\text{D} = +3000 \text{ ‰}$ en IOM total et jusqu'à des valeurs de $\delta\text{D} = +20\,000 \text{ ‰}$ sur certaines zones localisées, les hotspot (Busemann et al. (2006)). Ceci témoigne d'une variabilité spatiale de la composition isotopique à l'échelle du micron. Cette variabilité est encore mal comprise, et est accompagnée d'une variabilité inter-chondrites. Ces variabilités posent le débat de leurs origines, interstellaire pour certains (Alexander et al. (1998)) ou nébulaire pour d'autres (Remusat et al. (2009)).

L'hypothèse nébulaire d'enrichissement en deutérium fait intervenir les ions H_3^+ , produits en bordure de disque dans la zone sous influence du rayonnement interstellaire (?), afin de modifier la composition isotopique d'une matière organique déjà formée et soumise à une irradiation variable selon la position dans le disque. Cette hypothèse se base sur la mesure de différence d'enrichissement en D entre les atomes d'hydrogène directement liés à des cycles aromatiques ($\delta\text{D} = +1250 \text{ ‰}$) et les atomes d'hydrogène liés aux chaînes aliphatiques ($\delta\text{D} = +550 \text{ ‰}$), plus loin des cycles.

L'hypothèse interstellaire ne peut pas pour autant être abandonnée, car des fractionnements isotopiques du deutérium sont également observés dans le milieu interstellaire (Robert et al., 2000). Cette hypothèse se trouve également renforcée par le fait que les chondrites les moins altérées, c'est-à-dire les moins modifiées par les processus post-accrétionnels sont les plus riches en D (Alexander et al., 1998; Alexander et al., 2007). Ces processus post-accrétionnels permettent de rééquilibrer les compositions isotopiques de la matière organique initiale avec celle du fluide d'altération (Schimmelmann, 1999; Schimmelmann et al., 2006).

Comme pour les solubles, les compositions isotopiques de certains composés de la fraction insoluble ne sont pas homogènes. C'est notamment le cas des aromatiques qui présentent la même tendance au niveau de leurs compositions en ^{13}C , c'est-à-dire un $\delta^{13}\text{C}$ qui diminue avec l'augmentation du nombre d'atomes de carbone impliqués (Sephton et al., 1998, 2000).

La question de la formation de la matière carbonée des météorites est sujette à un débat actif depuis les années 1970 et l'observation des premiers organiques chondritiques. La présence de chaînes aliphatiques a permis à certains auteurs de proposer des réactions de type Fischer-Tropsch comme réaction de formation (Anders et al., 1973). Cependant, les réactions de ce type ne permettent pas d'expliquer les fractionnements isotopiques observés dans les matériaux chondritiques (Robert and Epstein, 1982). La présence d'îlots aromatiques ainsi que la grande variabilité isomérique observée sur les solubles notamment, suggèrent une chimie incompatible avec des réactions de type Fischer-Tropsch.

Il est à noter que les compositions isotopiques de la fraction insoluble de la matière organique des chondrites carbonées ont été modifiées par les processus post-accrétionnels décrits précédemment. L'étude de ces compositions ne permet pas de réellement trancher et de proposer un scénario clair de formation des IOMs.

Malgré les fortes incertitudes qui subsistent encore sur l'origine et l'établissement des anomalies isotopiques de la matière organique chondritique, il est cependant possible d'affirmer que ces variations isotopiques sont des signatures pré-accrétionnelles, issues soit du milieu interstellaire soit de processus nébulaires. Il semble également que certains enrichissements soient corrélés avec la composition chimique (groupements fonctionnels) ainsi que la position de ces groupements.

1.3.3 Lien entre matière organique soluble et insoluble

Le lien génétique entre la fraction soluble et la fraction insoluble de la matière organique des chondrites carbonées est une question qui reste encore aujourd'hui sans réelle réponse. Cependant, quelques éléments permettent de supposer d'éventuels liens entre les deux type de matière organique.

Studier et al. (1972); Anders et al. (1973); Hayatsu et al. (1977) ont proposé que les aromatiques solubles ainsi que la fraction insoluble puissent avoir été formés par des processus de thermodégradation à haute température de la fraction organique aliphatique soluble. Cette dernière étant alors été formée par des réactions de type Fischer-Tropsch. Ce processus pouvant également s'être produit à température modérée (350-400 K) mais sur de longues périodes de temps (Hayatsu and Anders, 1981).

Il a été proposé par la suite que la fraction soluble puisse provenir d'une hydrolyse d'une fraction insoluble commune du type de celle contenue dans la CR Renazzo. Cette fraction commune aurait été accrétée par l'ensemble des chondrites carbonées (Alexander et al., 1998). Cette hypothèse se base sur le fait que Renazzo, ayant subi une altération aqueuse plus faible que

les CI et les CM, contient également très peu de matière organique soluble.

Il semble cependant que les acides aminés ne puissent pas provenir de l'altération hydrothermale sur les corps parents, la fraction insoluble ne contenant aucune fonction de type amine, et l'azote y étant principalement contenu sous la forme d'azote hétérocyclique extrêmement stable (Remusat et al., 2005). Ce "non lien" génétique permet néanmoins de mettre en évidence l'existence de plusieurs voies organosynthétiques dans le jeune Système Solaire.

La production de solubles à partir de l'IOM a également été considérée par Sephton et al. (1998, 2000) qui ont proposé que les premiers dérivent du second par des processus de cracking, un processus de thermodégradation.

Ces possibles liens entre les fractions soluble et insoluble montrent la complexité du problème.

2 Les particules de poussières interplanétaires (IDPs)

Les IDPs sont des particules de poussières interplanétaires récoltées dans la stratosphère terrestre à haute altitude (>20 km) par des avions de type U-2 de la NASA. L'origine de ces particules se trouve dans les collisions sur les astéroïdes et l'activité des comètes lors de leurs orbites. Certaines de ces poussières sont alors injectées sur des orbites géocroiseurs par des effets dit de Poynting-Robertson, créant ainsi le nuage zodiacal (Dermott et al. (1994)). L'effet Poynting-Robertson est une interaction entre la radiation solaire et la particule qui va induire une ré-émission inégalement répartie de l'énergie absorbée, celle-ci étant plus intense vers l'avant de la particule (avant par rapport au sens de son mouvement). Les particules rentrent alors vers l'intérieur du Système Solaire en décrivant une spirale. Les particules sont ensuite "récoltées" par l'atmosphère terrestre et leur décélération relativement douce préserve la plupart de ces particules des effets thermiques liés à l'entrée atmosphérique.

Il existe deux types d'IDPs, les IDPs chondritiques et les IDPs non-chondritiques. Les IDPs chondritiques sont appelés ainsi car leur abondance en éléments majeurs (Mg, Al, Si, S, Ca, Ti, Cr, Mn et Fe) est comparable (avec un facteur 2 de variations) avec les abondances des chondrites carbonées de type CI, c'est à dire avec les abondances cosmiques (Brownlee et al. (1976)). Il en est de même pour les éléments traces, sauf pour l'or (200 à 420 fois plus abondant) et le Zinc (16 à 35 fois plus abondant) qui sont plus abondants que dans les CI (Ganapathy and Brownlee (1979)), de même que pour le carbone (Flynn (1996), Thomas et al. (1994)). Les autres IDPs sont dits non-chondritiques et sont principalement des silicates de types forstérite (olivine magnésienne) et des sulfures.

Les IDPs chondritiques sont séparés en IDPs de type "agrégats" ou "poreux", en IDPs de type "libres" ou "compacts" et en IDPs de type "lisse" (Bradley et al. (2005)). Les IDPs chondritiques poreux (jusqu'à 70 % de porosité) sont les plus abondants et sont composés de grains fins de silicates cristallins et de sulfures de Fe et Ni liés entre eux par une matrice riche en carbone (Apai and Lauretta (2010)). Cette composante carbone peut atteindre de 5 à 40 % en masse. Ils présentent généralement une minéralogie anhydre sous la forme de silicates sub-micrométriques (et Thomas et al. (1996)). Certains minéraux et organiques de ces IDPs présentent des compositions isotopiques non solaires qui sembleraient être indicatives de matériaux présolaires (Messenger et al. (2003)).

Ces IDPs sont considérés comme étant les échantillons les plus primitifs du Système Solaire accessibles à l'analyse de laboratoire. Ces particules sont supposées avoir préservé les premiers condensats formés dans la nébuleuse solaire et des grains présolaires (Ishii et al. (2008)), ce qui est confirmé par les analyses isotopiques (voir plus loin).

Par ailleurs, ces poussières sont supposées avoir subi une altération sur le corps parent moindre que celle de l'IOM des chondrites carbonées. Les études portant sur la fraction organique des IDPs montrent que cette matière organique est porteuse de fortes anomalies isotopiques pour le deutérium (Busemann et al. (2006)) mais aussi pour l'azote (Aleon et al. (2001), Aleon et al. (2003), Messenger (2000), Floss et al. (2004), Busemann et al. (2006)), indicatives d'une matière organique primitive et peu modifiée.

La matière organique de certains IDPs, bien que partageant les caractéristiques générales de la matière organiques des chondrites (compositions isotopiques notamment), semble être formée de trois composantes différentes (Aleon et al. (2001)), distinctes de par leurs compositions isotopiques de l'hydrogène mais aussi de par leurs origines supposées. OM1 serait similaire à la matière organique présente dans les chondrites de par son rapport $C/H = 1.5$ environ et de son rapport $D/H = 250.10^{-6}$. OM2 serait issue de polymères de HCN car ses rapports $C/H = 0.8$ et $D/H = 1500 \pm 150.10^{-6}$, sont comparables à ceux observés dans les comètes ($C/H = 1$ et $D/H = 2300 \pm 400.10^{-6}$ pour Hale-Bopp). Enfin OM3 serait une matière organique polymérisée et riche en deutérium ($C/H = 3$ et $D/H = 2000.10^{-6}$) dont l'origine serait interstellaire. Cette distribution en trois classes de matière organique différencie bien les chondrites carbonées des IDPs, même si les forts enrichissements en ^{15}N suggèrent un lien entre leurs phases organiques.

Les IDPs sont les hôtes d'une phase organique pouvant être très enrichie en azote. En effet des mesures par micro-sonde ionique et électrons Auger ont montré que sur des zones micro-métriques (et donc localisées), l'azote peut atteindre, voir dépasser 20 % en masse (Aleon et al. (2003) et Floss et al. (2010)). Ceci représente donc un facteur 10 d'enrichissement entre la

matière organique des IDPs et celle des IOMs des chondrites carbonées.

De plus, les IDPs présentent des contenus en aliphatiques variables. En effet certaines de ces particules ne possèdent pas la signature des fonctions CH_x dans leurs spectres infrarouges alors que d'autres présentent des signatures très fortes pour ce type de fonctions (Flynn et al. (2003)). La matière organique contenue dans ces particules présente donc de fortes variations d'abondance de l'azote, mais également des signatures chimiques (infrarouges) variables d'une particule à l'autre. De plus il semble que plusieurs composantes de matière organique aient été accrétées par les corps parents des IDPs.

Le carbone des IDPs est principalement présent sous la forme d'un carbone faiblement ordonné (Wopenka (1988) et Keller et al. (1994)), ce qui est confirmé par les spectres Raman présentant les deux bandes D et G des matériaux carbonés désordonnés. De plus il est mélangé avec des silicates à une échelle sub-micrométrique (Bradley (1994) et Wopenka (1988)).

Ces différences de concentration et de spéciation chimique de l'azote peuvent laisser penser que :

- soit les précurseurs des fractions organiques des IDPs et des chondrites carbonées étaient différents
- soit des histoires nébulaires différentes, d'un précurseur unique et riche en azote, ont abouti aux différences observées aujourd'hui.

3 Les grains pré-solaires, témoins de l'histoire thermique de la matière dans la nébuleuse proto-solaire

La matière initialement contenue ou formée dans la nébuleuse solaire a subi une histoire thermique nébulaire, c'est-à-dire avant d'être incorporée dans les corps parents. Des preuves de ces phases de chauffage nébulaire existent, notamment la nécessité de chauffage bref mais intense pour permettre la formation des chondres (Apai and Lauretta (2010)), mais aussi pour expliquer la distribution hétérogène des grains pré-solaires dans les différentes classes de chondrites peu ou pas chauffées (Huss and Lewis (1995)). Cette distribution, bien que corrélée au degré de métamorphisme thermique subi sur le corps parent, nous permet de déterminer que différents degrés de dégradation thermique de la matière ont eu lieu directement dans la nébuleuse (Huss (2003)) et que l'ensemble de la matière héritée du nuage moléculaire n'a pas été entièrement volatilisée comme précédemment supposé par Cameron (1962).

Les grains pré-solaires, découverts initialement par Lewis et al. (1987) sont de petits grains réfractaires dont la taille est en moyenne inférieure à $20\mu\text{m}$. Ils ont été identifiés dans la ma-

trice des chondrites grâce à leur composition isotopique anormale pour le Système Solaire et notamment les compositions isotopiques des gaz rares (Lewis et al., 1987; Tang and Anders, 1988; Amari et al., 1990). Les compositions isotopiques en azote et en carbone permettent aussi de décrire le caractère présolaire de ces grains (Lodders and Amari, 2005). Il existe environ 20 types différents de grains présolaires (ou interstellaires). Pour les plus abondants on trouve les diamants, les carbures de silicium, le graphite, les oxydes (de type corindon et spinelle), les carbures de titane en très faible quantité souvent inclus dans les carbures de silicium et enfin les nitrures de silicium (Si_xN_y) très rares (Lewis et al. (1987), Amari et al. (1990) et Anders and Zinner (1993)). Ces grains présolaires sont des matériaux hérités du nuage moléculaire ayant formé la nébuleuse protosolaire. Ces grains se sont formés dans des étoiles évoluées de type AGB (Asymptotic Giant Branch) pour les carbures, le graphites et les oxydes. Le graphite peut également être formé dans les supernovae de type II tout comme les nitrures de silicium. Enfin les diamants, les grains les plus abondants, sont eux formés dans les enveloppes d'étoiles évoluées par des réactions dites CVC pour Chemical Vapor Condensation (Anders and Zinner (1993)).

La concentration de ces grains présolaires est corrélée avec le degré de métamorphisme thermique subi sur le corps parent (Huss and Lewis (1995)). Cette abondance est également corrélée avec la composition élémentaire des chondrites, ce qui laisse penser que le mécanisme qui a fait évoluer les abondances en grains présolaires d'un réservoir initialement homogène a aussi affecté la composition locale de la nébuleuse (Huss (2003)). Ceci suggère qu'un mécanisme de dégradation affectant les grains présolaires a aussi affecté le reste de la matière formant les premiers solides du Système Solaire, y compris la matière organique.

4 Les polymères de HCN et les tholins comme analogues du précurseur de la matière organique extraterrestre

Les tholins et les polymères de HCN sont des matériaux synthétisés en laboratoire. Ils peuvent être utilisés comme des matériaux modèles de la matière organique observée dans différents environnements du Système Solaire. Par exemple, les constantes optiques des aérosols de l'atmosphère de Titan sont similaires à celle des tholins dans le domaine visible, ce qui en fait de bons analogues des aérosols de Titan du point de vue optique (Khare et al. (1984) et Imanaka et al. (2004)).

L'utilisation des polymères de HCN comme analogues de la matière organique riche en azote des comètes se base sur l'observation de la présence de la molécule HCN dans les environnements cométaires. De plus une phase organique pouvant être reliée aux polymères de HCN a été détectée dans des poussières interplanétaires, ainsi que des enrichissements en azote pouvant atteindre

20 % en masse dans certaines zones micrométriques de ces poussières (Aleon et al. (2003)). Enfin le phénomène de source distribuée du radical CN, fait intervenir une structure organique plus complexe que HCN, contenant des nitriles en quantités importantes. Les polymères de HCN sont donc compatibles avec des matériaux pouvant être formés dans les environnements cométaires par leur composition élémentaire, leur composition chimique, mais aussi du fait de la détection du principal ingrédient pour leur formation, HCN (Despois et al. (1986)). De plus HCN est une espèce relativement abondante dans l'univers, l'étude de ses polymères est donc d'un fort intérêt astrophysique (Debes et al. (2008)).

Les tholins quant à eux présentent des similarités importantes avec les polymères de HCN en termes d'abondances élémentaires et de fonctionnalisation chimique. Ceci signifie que les tholins peuvent également être envisagés comme un analogue de la matière carbonée riche en azote, possiblement présente dans les environnements cométaires. Ceux-ci présentent néanmoins un avantage supplémentaire. En effet leur synthèse est extrêmement reproductible (Szopa et al. (2006)), contrairement aux polymères de HCN. Ils constituent donc une gamme de matériaux modèles "calibrés". Dans mon travail j'ai tenté de mettre en évidence le fait que la matière carbonée présente dans les météorites de type chondrites carbonées et les phases organiques d'origine cométaire détectées dans les IDPs et certaines micro-météorites Antarctique (AMMs) avaient ou non un précurseur commun. Pour cela, étant donné les abondances importantes d'azote observées dans certaines IDPs et AMMs, ce précurseur se devait d'être initialement riche en azote. Pour cela, les matériaux envisagés comme analogues de la matière carbonée cométaire étaient tous désignés. Les tholins de type SA90 (Quirico et al. (2008)) présentaient des rapports élémentaires compatibles avec ceux observés dans les IDPs, ce qui en fait de bons analogues. De plus, dans certains IDPs, on observe des zones très localisées riches en nitriles qui sont des espèces très représentées dans les tholins et les polymères de HCN. Ces deux matériaux ont donc été utilisés lors des expériences de thermodégradation (décrites au chapitre 4), comme analogues de la matière carbonée primitive et riche en azote, présente ou formée dans les premiers stades d'évolution du Système Solaire.

4.1 Les polymères de HCN

Les polymères de HCN sont formés par condensation de HCN, généralement en présence d'un catalyseur basique comme l'ammoniaque. Ces matériaux ont été décrits pour la première fois il y a près de 200 ans par Proust et Gay-Lussac (Gay-Lussac, 1815), mais leur composition et structure détaillées ne sont toujours pas connues.

Plusieurs structures ont été proposées dès 1960 pour les polymères de HCN. Volker (1960) propose une structure en échelle (ladder structure) correspondant à une répétition du dimère de HCN. Deux formes de cette structure existent. La forme *trans* proposée par Volker (1960) et

la forme *cis* décrite par Umemoto et al. (1987) (Figure 1.14). Par la suite, après avoir observé la production de molécules de type acide aminé dans les hydrolysats de polymère de HCN, Matthews et ses collaborateurs (Minard et al., 1975; Matthews and Moser, 1966; Matthews et al., 1977) ont proposé une autre structure. Celle-ci est basée sur la polymérisation du trimère de HCN (aminomalononitrile) possédant un squelette constitué du motif -NCC-. Cette structure permet de produire des polypeptides au contact de l'eau.

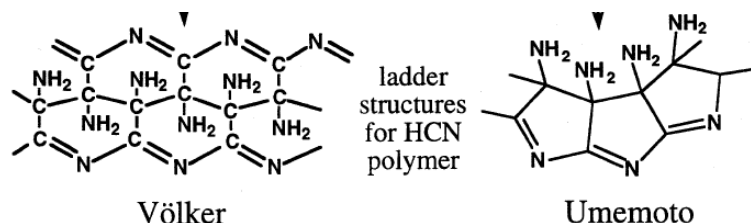


FIGURE 1.14 – Les deux structures en échelle proposées pour les polymères de HCN par Volker (1960) et Umemoto et al. (1987).

Néanmoins, Ferris (1979) avait proposé que la production des polymères de HCN se fit par condensation du tétramère de HCN, le diaminomaleonitrile (DAMN) en lieu et place du trimère ou du dimère. Ces différents processus de polymérisation ne sont toujours pas confirmés ou infirmés totalement. Ils vont faire varier le nombre d'atomes d'azote liés à un même atome de carbone : 1/2 pour la polymérisation par dimères, 1/3 pour le trimère, et 1/4 pour le tétramère. Mais les différentes observations faites par les différents groupes vont chacune dans le sens d'un des modèles sans qu'un consensus n'apparaisse.

Des études par RMN du solide ont mis en évidence la présence d'amines secondaires dans la structure des polymères de HCN ainsi que celle de liaisons C-N, mais aucune conclusion sur la structure du squelette carboné n'a pu être tirée (Schaefer et al., 1982; McKay et al., 1984; Garbow et al., 1987). La présence d'amines est aussi confirmée par les spectres infrarouge présentés au chapitre 3 de ce manuscrit. Récemment une étude par CP MAS NMR (Cross Polarization Magic Angle Spinnig Nuclear Magnetic Resonance) a permis de préciser un peu la structure des polymères de HCN, mais aussi leur processus de polymérisation (Mamajanov and Herzfeld, 2009). En effet elles ont montré que le HCN ne polymérisait pas par addition de di, tri ou tétramères, mais par addition du monomère de HCN. De plus ils ont aussi décrit le DAMN comme une phase non soluble dans HCN qui précipitait sous la forme de cristaux et n'intervenait pas dans la polymérisation. La technique de RMN utilisée dans leurs travaux, ne permet pas de voir les structures dites en échelle, les shifts calculés pour ces structures n'étant pas observés. Cependant ce seul résultat ne permet pas de définitivement éliminer cette structure. De plus, les structures produites par addition de trimères ne sont pas non plus observées car aucun carbone saturé n'est détecté en RMN (Mamajanov and Herzfeld (2009)). Leurs

conclusions sont que les polymères de HCN sont formés par additions du monomère, et que ce processus de polymérisation forme des chaînes fortement insaturées.

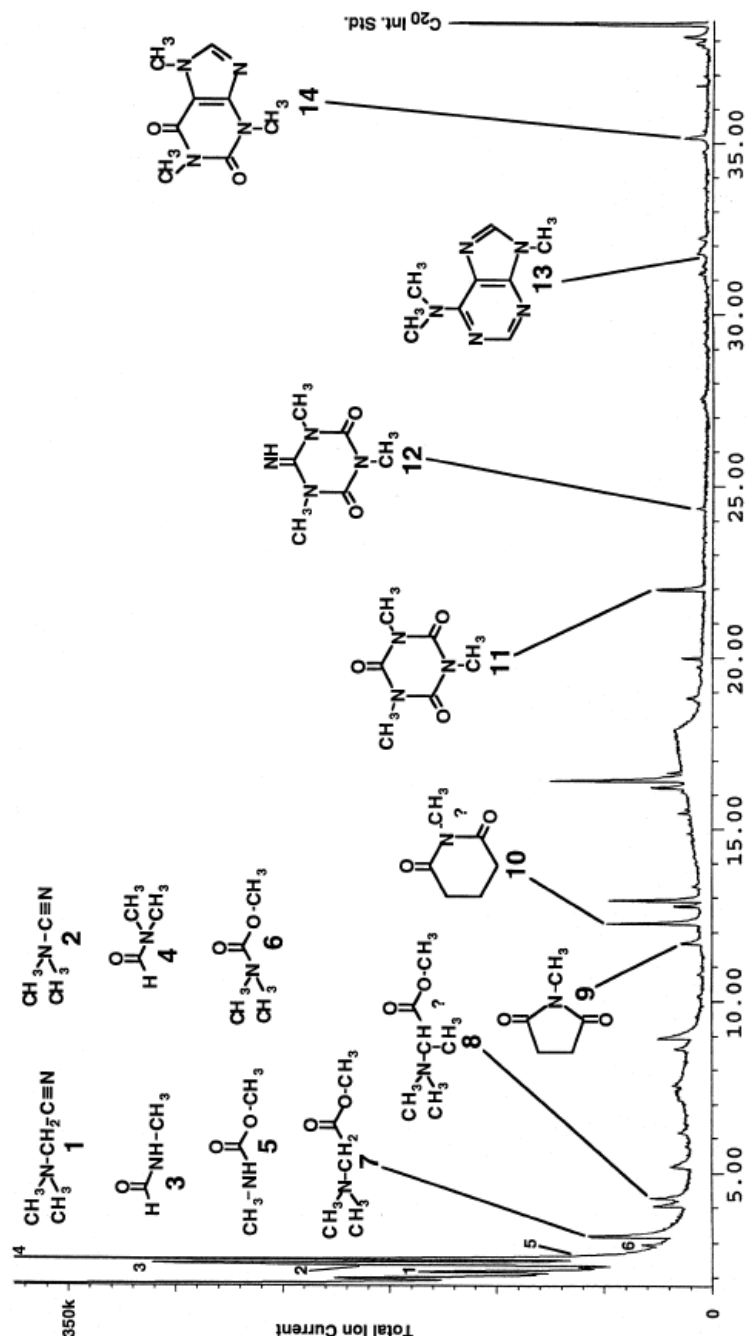


FIGURE 1.15 – Chromatogramme de GC-MS sur les polymères de HCN en présence de TMAH, et les structure identifiées, d'après Minard et al. (1998).

Minard et al. (1998) ont utilisé une autre technique de caractérisation, la chromatographie en phase gaz couplée à la spectrométrie de masse (GC-MS) après dérivatisation par le Hydroxyle de Tetramethylamonium (TMAH). Cette technique permet de rendre labile une fraction plus

importante du matériau, par clivage de certaines liaisons chimiques et méthylation de certaines autres fonctions, polaires, produisant ainsi des composés volatils. Cette étude montre que les polymères de HCN semblent être formés par un mélange d'hétéropolymères très réactifs. En effet un mélange complexe de composés volatils est détecté par TMAH/GC-MS. Certains des composés détectés ont permis de mettre en évidence l'existence de certaines structures dans les polymères de départ, et cela quel que soit son processus de formation. Par exemple, la détection du composé 2 correspond à l'existence du cyanamide dans le polymère de départ, c'est-à-dire d'une structure de type -NCN- . L'existence du composé 1 permet de mettre en évidence l'existence de l'aminocétonitrile qui correspond à des structures de type -NCCN- dans le matériau de départ. Certains composés cycliques ont également été détectés (composés 9 à 14 en figure 1.15), comme la succinimide. Enfin l'existence des composés 11 et 12 implique la présence d'une structure de type hétéropolycyclique. Ce résultat est en accord avec celui de Mamajanov and Herzfeld (2009) qui proposent une structure comparable pour les polymères de HCN. Ce travail de TMAH/GC-MS a permis de mettre en évidence l'existence de certaines sous-structures mais pas de déterminer une structure à plus grande échelle (Figure 1.15).

Les polymères de HCN présentent également une structure polyaromatique. Celle-ci a été mise en évidence par Quirico et al. (2008) qui ont acquis des spectres Raman en excitatrice UV de ces matériaux. L'existence des deux bandes Raman des matériaux carbonés désordonnés traduit l'existence d'une structure polyaromatique de petite taille dans les polymères de HCN. Cependant, malgré des efforts analytiques importants, de nombreuses questions sont encore en suspens en ce qui concerne les polymères de HCN. Par exemple la distribution en masse des molécules de ces matériaux n'est pas connue, de même que les liens pouvant exister entre certains composés présents dans ces polymères.

D'autres matériaux analogues ont été utilisés lors de mon travail, les tholins. Ils seront décrits dans la suite de cette section du manuscrit.

4.2 Les tholins

Le terme tholins provient du grec *tholos* qui signifie sombre, mais il est utilisé dans le sens de boueux. Il désigne les résidus organiques produits par des expériences d'irradiation de mélanges gazeux, dans un objectif de simulation d'environnements extraterrestres. Il a été inventé par Carl Sagan et Bishun N. Khare à la fin des années 1970 (Sagan and Khare (1979)).

Les tholins sont des matériaux azotés produits dans un plasma froid de diazote et de méthane. Ils ont été initialement produits pour étudier les aérosols de l'atmosphère de Titan, la plus grande lune de Saturne (Khare and Sagan (1979)). Les tholins utilisés au cours de ce travail ont été produits dans un "dusty plasma" généré par des décharges électriques dans un mélange

gazeux contenant 90% de N_2 et 10% de CH_4 et ont été dénommés SA90 dans Quirico et al. (2008). Ils ont été produits au LATMOS par le réacteur PAMPRE (Szopa et al. (2006) et Figure 1.16). Ce réacteur a ceci de particulier qu'à l'inverse des autres réacteurs, il ne produit pas des tholins déposés sur une paroi mais maintenus en lévitation électrostatique dans le plasma avant d'être récoltés. En effet la conception de ce réacteur fait appel à deux électrodes planes qui, placées l'une en face de l'autre maintiennent les tholins en suspension dans le plasma jusqu'à ce que la masse de ces aérosols soit supérieure aux forces électrostatiques. Ils ne sont alors plus maintenus dans le plasma et les tholins viennent se déposer sur une paroi en verre qui entoure les électrodes.



FIGURE 1.16 – Réacteur PAMPRE, dans lequel les tholins utilisés au cours de mon travail de thèse ont été produits. On remarquera la couleur rose du plasma, liée au gaz majoritaire dans le mélange, l'azote (photographie LATMOS).

Les tholins sont, comme les polymères de HCN, composés de macromolécules organiques de poids moléculaire modéré pour la fraction soluble (quelques kDa au maximum), mais présentant une structure irrégulière (Raulin (2005)). Toutes les molécules de ce matériau organique sont séparées de 13 ou 14 unités de masse atomique ce qui sous-tend une structure polymérique mais pas forcément linéaire (Somogyi et al. (2005), Sarker et al. (2003), Carrasco et al. (2009) et Figure 1.17). Cependant les tholins et les polymères de HCN peuvent être considérés comme des analogues l'un de l'autre au moins au premier ordre.

En effet ces deux matériaux présentent une structure polymérique et sont riches en azote, ce qui en fait deux types d'hydrocarbures azotés polycycliques aromatiques (Quirico et al. (2008), Pernot et al. (2009)). De plus ils présentent également des similitudes importantes d'un point de vue spéciations chimiques. En effet, les spectres infrarouges de tholins et des polymères de HCN sont composés principalement des mêmes signatures. La forte présence d'amines, secondaires principalement, ainsi que des signatures assez fortes de nitriles, confirment bien leur forte teneur en azote. De plus les tholins étudiés lors de ce travail comportent une fraction importante de chaînes aliphatiques, traduite par la présence de signatures de fonctions méthyles et méthylènes

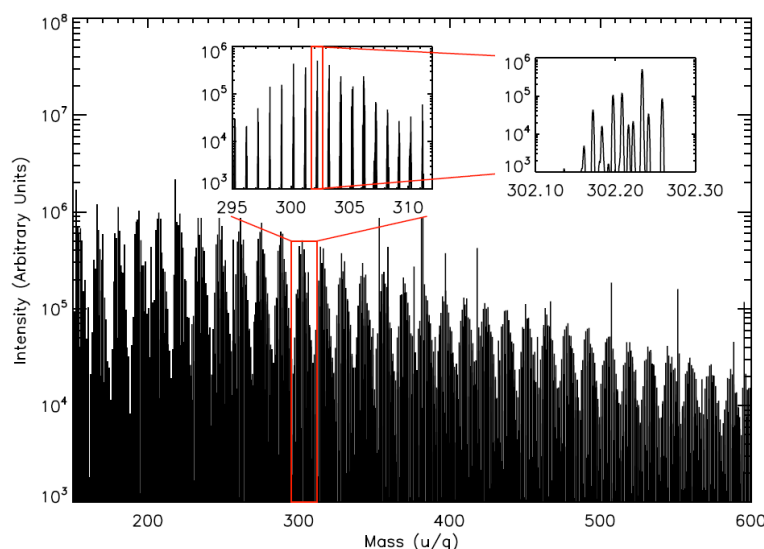


FIGURE 1.17 – Spectre de masse à haute résolution (Orbitrap) du tholins SA90, montrant sa complexité moléculaire, et la nécessité d'utiliser la haute résolution pour analyser ces mélanges complexes (d'après Hörst (2011)).

(CH₃ et CH₂) dans les spectres infrarouges. Certains polymères de HCN présentent aussi ces signatures, mais la variabilité y est plus importante (Hadamcik et al. (2009), Pernot et al. (2009)).

Néanmoins certaines différences existent entre les deux types de matériaux. Les tholins sont beaucoup plus complexes que les polymères de HCN (Quirico et al. (2008)), ce qui signifie que leur variabilité moléculaire est plus élevée. Ceci est confirmé par les spectres infrarouges. En effet, les bandes observées dans le cas des tholins sont plus larges que dans le cas des polymères de HCN. Cette variabilité est également accessible par les études menées en spectrométrie de masse à haute résolution qui démontrent la plus grande complexité moléculaire des tholins vis-à-vis des polymères de HCN (Vuitton et al. (2010) et Figure 1.17). Les rapports H/C et N/C mesurés dans les tholins utilisés au cours de ce travail sont H/C = 1.35 et N/C = 0.43 (Quirico et al. (2008)). Ce matériau organique, malgré sa complexité et les poids moléculaires parfois importants, comporte une fraction de matière soluble. Les tholins utilisés dans ce travail sont composés de 35 % en masse de soluble et de 65 % en masse de matière insoluble (Carrasco et al. (2009)), dans le méthanol. En revanche dans des solvants de type toluène, c'est-à-dire apolaire, ils ne présentent que 5 % en masse de molécules solubles. Cette observation traduit donc la forte contribution de molécules polaires dans la fraction soluble des tholins. Les 65 % de masse restante ne sont solubles dans aucun solvant. Ceci veut dire que les tholins sont composés de quelques molécules polaires liées à un "noyau" insoluble important (Carrasco et al. (2009)). Ce noyau semble néanmoins pouvoir être brisé par oxydation. En effet, plus de solubles sont extractibles après exposition des tholins à l'oxygène (McKay (1996)).

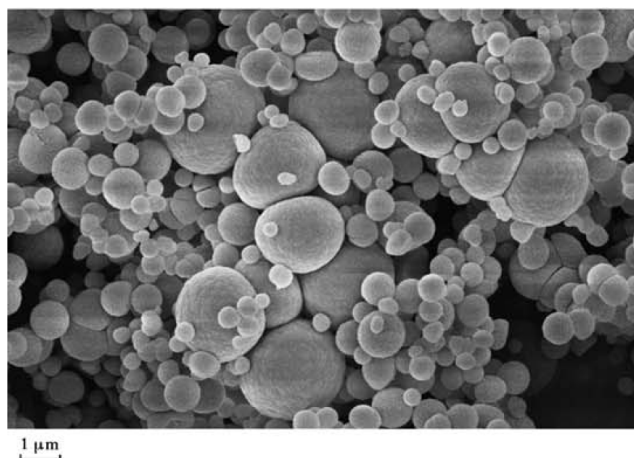


FIGURE 1.18 – Image réalisée en microscopie électronique à balayage de tholins de type SA90 (Hadamcik et al. (2009)). L'échelle est donnée en bas à gauche.

D'un point de vue morphologique, les observations en microscopie électronique à balayage décrivent les tholins comme des particules sphériques souvent assemblées sous la forme d'agrégats. Ils présentent également une surface rugueuse et des tailles variant de 0.5 à 1.5 μm avec une distribution gaussienne centrée aux environs de 1 μm (West and Smith (1991), Hadamcik et al. (2009), Carrasco et al. (2009) et Figure 1.18). La microscopie électronique en transmission à haute résolution permet de mettre en évidence que ces matériaux sont principalement composés de carbone agencé sous la forme de nanostructures très désordonnées. Cependant quelques domaines cohérents sont observés à l'échelle nanométrique, ce qui signifie que ces matériaux, bien que désordonnés, ne sont pas réellement amorphes. Ceci est confirmé par l'étude en spectroscopie Raman UV dont les résultats montrent l'existence des deux bandes D et G caractéristiques des matériaux carbonés désordonnés mais non amorphes (Quirico et al. (2008)). De plus il est à noter que la taille des grains peut varier en fonction des conditions de production. La taille des grains augmente de façon corrélée avec la quantité de méthane dans le mélange gazeux initial et de façon anti-corrélée avec le flux de ce mélange (Hadamcik et al. (2009)). Il est donc possible de produire des tholins se présentant sous la forme de sphères de tailles différentes.

D'un point de vue chimique, les tholins comportent une large gamme de fonctionnalités. Tout d'abord ils sont composés de molécules hautement insaturées très riches en azote que l'on peut comparer avec des hydrocarbures azotés polycycliques et aromatiques. Les tholins sont donc composés de molécules polaires comprenant des chaînes aliphatiques, des amines primaires et secondaires, des nitriles aliphatiques et aromatiques, des imines et/ou polyimines ainsi que des hétérocycles pouvant être aromatiques (Carrasco et al. (2009)). Ceci est confirmé par les études en RMN du ^{13}C et ^{15}N (Derenne et al. (2008)) qui démontrent la présence de méthyles et méthylène, de nitriles et d'amines en forte quantité, ainsi que l'absence de cycles aromatiques de

types benzène. Ces études démontrent néanmoins la présence d'hétérocycles de type triazine. Cette observation est corrélée avec les Raman en excitatrice UV réalisé sur ces matériaux (Quirico et al. (2008)) ainsi que par l'absence de liaison CH aromatique dans les spectres infrarouge (Quirico et al. (2008)), démontrant l'absence de cycles purement aromatiques (benzéniques). La quasi-totalité des molécules détectées en spectrométrie de masse sont terminées par des fonctions de type méthyles, amines ou nitriles (Carrasco et al. (2009)). Ces études par spectrométrie de masse ont également permis de mettre en évidence une distribution gaussienne des molécules avec des écarts moyens en masse de 13.5 uma ce qui démontre encore une fois le caractère polymérique de ces matériaux. Elles ont montré que l'insaturation était portée par l'azote car celle-ci augmente quand le rapport N/C et la masse augmentent (Sarker et al. (2003)). Ceci met également en évidence que la croissance des molécules se fait par accréition aléatoire de certains blocs fondamentaux autour de centres de croissance identifiés (Sarker et al. (2003)). Les tholins contiennent peu ou pas de molécules non azotées (Somogyi et al. (2005), Imanaka and Smith (2010), Carrasco et al. (2009)), et les rapports N/C observés sont généralement inférieurs à 2. De plus celle-ci est également cohérente avec un nombre important de cycles, voire de cycles aromatiques, dans le matériau mais toujours substitués (hétéroaromatiques). Il n'y a donc pas de structure de type PAH (Polycyclic Aromatic Hydrocarbons) dans les tholins comme initialement décrit (Sagan et al. (1993)). De plus, il est possible d'incorporer des fonctions oxygénées aux molécules des tholins, en ajoutant au mélange gazeux de très faibles quantités de CO (0.01 %). Ces fonctions sont des alcools, des cétones ou encore des aldéhydes (Coll et al. (2003)).

Toutes ces informations permettent de déterminer que dans les tholins, produits dans des plasmas froids, les motifs CH_3 et HCN jouent un rôle important pour la croissance moléculaire et la composition structurale (Raulin (2005) et Tran et al. (2003)), ce qui est confirmé par les études en spectrométrie de masse en tandem dans lesquelles le motif HCN est un des fragments neutres les plus fréquemment perdu (Vuitton et al. (2010)). Le motif $\text{C}_2\text{H}_3\text{N}$ intervient également dans cette croissance et permettrait un apport supplémentaire d'azote (Pernot et al. (2009)), ainsi que le motif HC_2N_3 qui a été détecté dans tous les tholins produits par le réacteur PAMPRE (Carrasco et al. (2009)). La présence de polymères de HCN comme composante importante des tholins avait été suggérée précédemment (Budil et al. (2003) et Lara et al. (1999)). La spectrométrie de masse à haute résolution de type Orbitrap, couplée à de la spectrométrie de masse en tandem, à haute résolution également, a permis récemment de mettre en évidence que les polymères de HCN ne représentaient qu'un composant au mieux mineur des tholins (Vuitton et al. (2010)).

5 Problématique de travail

Comme il a été exposé dans ce chapitre, les différentes classes de cosmomatériaux contiennent toutes de la matière organique complexe. Celle-ci possède une structure polyaromatique, bien que sa structure soit encore très désordonnée. Les éléments chimiques majeurs constituant cette matière sont : le carbone, l'hydrogène et l'oxygène. D'autres éléments sont dits mineurs, c'est le cas de l'azote et du soufre.

Bien que possédant des caractéristiques communes, ces différentes phases organiques présentent des abondances en azote extrêmement variables d'une classe de cosmomatériaux à une autre. Les IOMs des chondrites carbonées contiennent en moyenne 2 % en masse d'azote quand certains IDPs contiennent de la matière organique où l'azote peut représenter plus de 20 % en masse, soit un facteur 10 d'enrichissement. Il se pose alors la question de savoir quelle était la composition du précurseur à l'origine de cette matière organique. En effet, la matière accrétée par les corps parents des différents cosmomatériaux s'est formée dans la nébuleuse solaire à partir de matière issue du milieu interstellaire.

Peut-on alors expliquer les variabilités observées dans les phases organiques des cosmomatériaux à l'aide d'un seul précurseur ?

Ce précurseur doit alors être riche en azote pour expliquer les abondances observées dans les IDPs. De plus un mécanisme doit permettre à cet élément d'être évacué afin de former la matière accrétée par les corps parents des chondrites carbonées.

Ce mécanisme peut être une dégradation thermique (pyrolyse) du précurseur initial. En effet, dans les chondrites carbonées, des grains présolaires sont présents. L'abondance de ces grains dans les différents sous-groupes de chondrites carbonées est corrélée avec la composition élémentaire en roche totale de leurs hôtes. Ceci implique donc un mécanisme capable non seulement de modifier les compositions élémentaires dans la zone de formation des corps parents mais aussi de détruire une partie des grains présolaires. Des mécanismes de dégradation thermique peuvent alors être évoqués afin d'expliquer cette observation. Ces événements de haute température sont déjà connus dans la nébuleuse solaire. En effet, les chondres, une autre composante des chondrites, se sont formés lors d'événements de très haute température, sur des durées très brèves, directement dans la nébuleuse solaire interne (environ 1UA). Les chondrites carbonées contiennent également de la matière organique soluble. Des processus de dégradation thermique ont alors été proposés pour lier les fractions soluble et insoluble de ces météorites. Des événements de haute température pourraient donc avoir modifié le précurseur organique riche en azote de façon différentielle, en fonction de la zone d'accrétion des différents corps. Cette hypothèse a donc été testée au cours de mon travail de thèse, par la réalisation d'ex-

périences de dégradation thermique d'un matériau organique initialement riche en azote. Pour cela les tholins et les polymères de HCN ont été utilisés, leur composition et leur structure "polymérique" en faisant de bons analogues de certaines phases organiques complexes suspectées dans les environnement cométaires.

Le but de ce travail, bien que principalement basé sur la chimie de matériaux organiques synthétiques, est bien de placer de nouvelles contraintes sur l'origine et la formation des phases organiques primitives dans la nébuleuse présolaire.

Chapitre 2

Techniques analytiques

Ce chapitre a pour but de faire une description de l'instrumentation et des systèmes expérimentaux utilisés au cours de ce travail. Les principes physiques des instruments seront abordés, ainsi que les méthodes de traitement des données utilisées ou développées durant ce travail. Cette description a pour but de rendre aisée la lecture des chapitres concernant les résultats expérimentaux sans les alourdir par une description des techniques d'acquisition et de traitement des données.

Les choix instrumentaux sont présentés en début des chapitres 3 (pour la spectrométrie de masse) et 4 pour les autres.

1 Spectrométrie de masse à haute résolution

La spectrométrie de masse à haute résolution par Orbitrap, a pour but la mesure de la masse, ou plus précisément le rapport masse/charge, de molécules ayant été préalablement ionisées. Les dispositifs de spectrométrie de masse sont donc composés d'une source d'ions, d'un analyseur en masse et d'un détecteur d'ions. Dans le cadre de notre travail, la source d'ions est une source à électrospray et l'analyseur en masse est un Orbitrap, analyseur à haute résolution de dernière génération (Makarov (2000)). L'Orbitrap sera d'abord décrit tant dans son principe physique que dans son aspect pratique. Puis la méthode d'ionisation par électrospray sera décrite, en effet, il s'agit d'un élément important car c'est elle qui fournit les ions qui seront analysés par la suite. Finalement le traitement des données ainsi acquises sera introduit. La préparation des échantillons (mise en solution), quant à elle, est décrite dans le chapitre 3 concernant l'analyse des polymères de HCN.

1.1 L'Orbitrap un nouveau concept pour la spectrométrie de masse à haute résolution

Le concept fondateur de l'Orbitrap a été développé par Alexander Makarov à la fin des années 1990 et fut publié pour la première fois en 2000 (Makarov (2000)). Ce nouvel instrument permet d'obtenir une haute résolution en masse, $\Delta m/m$, (100 000 à la masse 400 et $>100\,000$ en dessous de 400). Cet instrument permet d'acquérir des spectres entre 50 et 2000 Da avec une précision de mesure meilleure que 2ppm. Il permet donc l'obtention de la masse exacte, somme des masses individuelles des atomes constituant la molécule, pour chacune des molécules présentes dans l'échantillon, nous permettant ainsi de remonter à leur formules brutes.

Le LTQ-Orbitrap-XL est un instrument polyvalent et simple d'utilisation et de maintenance. À la différence d'un FT-ICR par exemple, Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance (autre spectromètre de masse très haute résolution) un refroidissement par hélium liquide n'est pas nécessaire. L'acquisition des spectres est rapide et l'apprentissage du fonctionnement de l'instrument est aisé. Cet instrument est idéal pour analyser des mélanges organiques complexes et solubles tels que les polymères de HCN ou les tholins.

1.1.1 Principe physique de l'Orbitrap

Le principe physique de l'Orbitrap est inspiré par de précédents instruments dits Kingdon trap. La différence fondamentale entre les deux types de trappes électrostatiques provient du profil des électrodes interne et externe. La trappe à ions de l'Orbitrap, plus sophistiquée, est composée de deux demi-électrodes externes en forme de tonneau et d'une électrode interne en forme de fuseau (Figure 2.1). Comme indiqué sur la figure 2.3, les ions sont injectés dans la trappe sous forme de paquets d'ions cohérents dans le temps, par un orifice percé dans l'une des deux demi-électrodes externes. Le potentiel électrostatique créé par la forme des deux électrodes possède un terme quadratique dans la direction de z et un terme logarithmique dans le plan (x,y) (équation 2.1).

$$U(r, z) = \underbrace{\frac{k}{2} \left(z^2 - \frac{r^2}{2} \right)}_{\text{Oscillateur harmonique}} + \underbrace{\frac{k}{2} (R_m)^2 \ln \left[\frac{r}{R_m} \right]}_{\text{Kingdon trap}} + C \quad (2.1)$$

Où r et z sont les coordonnées cylindriques, C est une constante, k est la courbure du champ et R_m est le rayon caractéristique de l'orbite des ions. Les ions piégés dans ce potentiel vont orbiter autour de l'électrode interne tout en oscillant suivant la direction de l'axe z . Le mouvement des ions selon z est décrit comme un oscillateur harmonique, complètement indépendant de r , pour lequel la fréquence d'oscillation est directement reliée à la masse de l'ion orbitant. L'équation 2.2 tirée de Makarov (2000) est en fait l'équation qui régit l'oscillation d'un pendule simple.

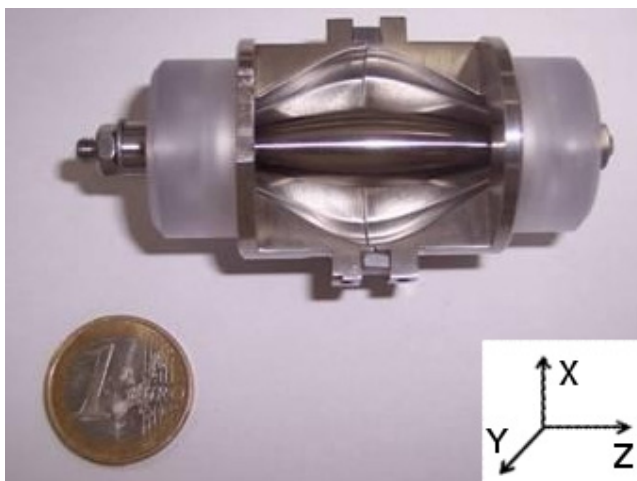


FIGURE 2.1 – Écorché de la trappe Orbitrap. Les deux électrodes externes en forme de tonneau et l'électrode interne en forme de fuseau sont bien visibles. Les ions orbitent autour de l'électrode interne et oscillent le long du plus grand axe de la trappe (z).

$$\omega = \sqrt{(z/m)k} \quad (2.2)$$

Le mouvement des ions dans la trappe est guidé par la projection des lignes de champ le long de l'axe z (Figure 2.2). Selon l'axe z , les ions qui sont injectés dans l'Orbitrap seront tout d'abord accélérés par le champ électrostatique, puis ils ralentiront avant de repartir dans le sens opposé et subir le même phénomène.

Le libre parcours moyen des ions ainsi mis en mouvement est de l'ordre de la dizaine de kilomètres. Ce très grand libre parcours moyen nécessite un vide poussé à l'intérieur de l'Orbitrap, ce vide est de l'ordre de 10^{-10} mbar.

Cette fréquence d'oscillation axiale dépend uniquement de la masse et est complètement indépendante de l'énergie et de la distribution spatiale des ions au moment de l'injection. De ce fait, une très grande précision de mesure de la masse peut être atteinte grâce à l'Orbitrap, les ions d'une même masse se déplacent en phase. Lorsque ces ions, lors de leur oscillation selon z , vont se rapprocher de l'une des électrodes externes, ils vont induire dans celle-ci une variation du potentiel électrique. C'est cette variation qui est amplifiée et enregistrée. Par transformée de Fourier de ce signal transitoire, on pourra ensuite passer du domaine du temps, au domaine des fréquences, directement reliées aux masses des ions présents dans la trappe.

Cette trappe à ions de nouvelle génération est placée en fin d'une série de dispositifs permettant de produire puis de guider les ions. La Figure 2.4 présente la succession des différentes parties de l'instrument. En aval de la chambre d'ionisation on va trouver (à gauche du schéma) les dispositifs de guidage et de tri des ions. Les guides d'ions sont des quadripôles ou des octopôles.

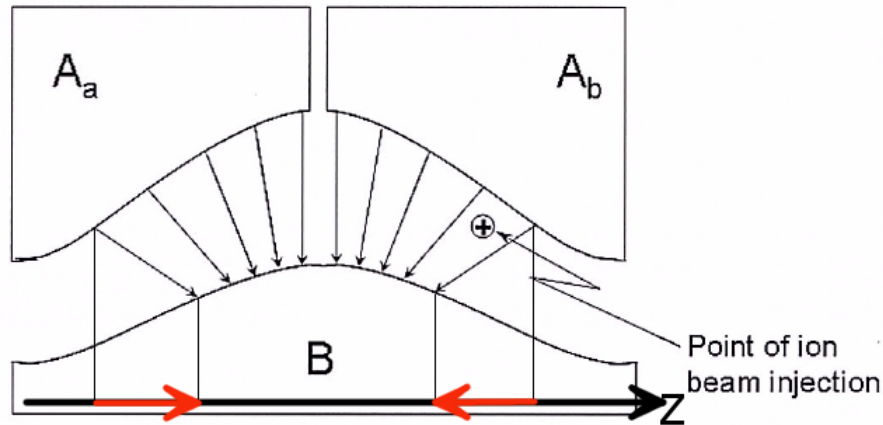


FIGURE 2.2 – Vue en coupe longitudinale du champ électrostatique créé par la forme des deux électrodes. Le point d'injection des ions est indiqué par un \oplus . Les ions injectés vont se déplacer dans le champ électrostatique sous l'influence de la projection des lignes de champ sur l'axe z (figure modifiée d'après Watson and Sparkman (2007)).

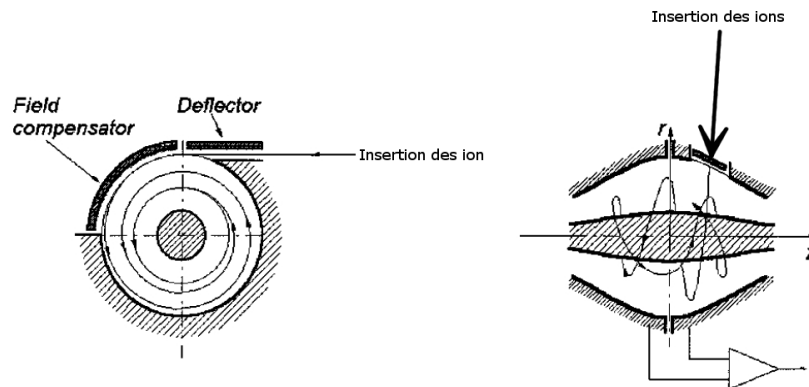


FIGURE 2.3 – Schémas en coupe axiale et longitudinale de l'orbitrap et trajectoire suivie par les ions à l'intérieur de celle-ci. Seuls les mouvements selon l'axe z sont dépendants de la masse des ions (d'après Makarov (2000)).

Une trappe à ions linéaire (Ion Trap) est intercalée dans cette ligne de guidage. Elle peut être utilisée pour trier les ions avant de les envoyer dans la partie haute résolution (l'Orbitrap), mais également comme analyseur si la haute résolution en masse n'est pas nécessaire. Enfin cette trappe linéaire est très utile pour les expériences dites de spectrométrie de masse en tandem ou MS/MS, car la sélection et l'activation des ions y sera réalisée.

En aval de l'Ion Trap, et après un nouvel octopôle de guidage, on trouve un dispositif spécifique

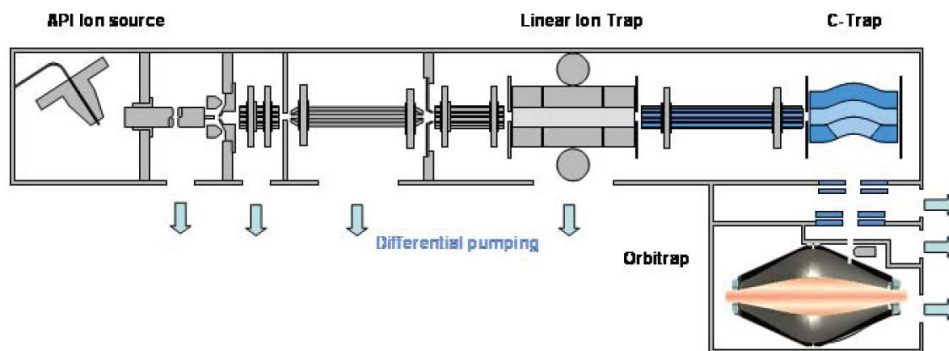


FIGURE 2.4 – Schéma du LTQ Orbitrap XL, de la chambre d'ionisation à gauche, à l'analyseur haute résolution en bas à droite. La succession des guides d'ions, de la trappe linéaire et de la C-trap est également montrée. Cette configuration fait de l'Orbitrap un instrument polyvalent permettant l'acquisition de spectres en basse et haute résolution, ainsi que la réalisation d'expériences de spectrométrie de masse en tandem (MS/MS) afin de caractériser les ions du point de vue de leur structure (Figure d'après Thermo Scientific).

au LTQ-Orbitrap-XL : la C-trap. Cette trappe de morphologie particulière sert à envoyer des paquets d'ions cohérents dans le temps dans l'Orbitrap proprement dit. Cette cohérence temporelle est nécessaire pour que les ions de même masse orbitent de façon cohérente selon l'axe z . La Figure 2.5 compare les spectres obtenus en basse résolution, avec le LTQ, et en haute résolution avec l'Orbitrap. Cette haute résolution permet de séparer plusieurs pics pouvant être présent à une même masse nominale (Figure 2.8).

1.2 Méthode d'ionisation des molécules

L'Orbitrap est l'élément permettant de mesurer la masse des ions (l'analyseur). Il est nécessaire au préalable de produire ces ions. Pour cela, le LTQ-Orbitrap-XL dispose d'une source d'ions à pression atmosphérique par électrospray (ESI pour ElectroSpray Ionization). Cette méthode d'ionisation fonctionne par injection de la solution dans un champ électrique de l'ordre de 1000V/mm. Ce champ va aider la formation d'un spray mais également permettre l'ionisation des molécules de la solution.

Le champ électrostatique présent dans la chambre d'ionisation va charger les gouttelettes d'analytes (solution à analyser), puis par explosion coulombienne des gouttelettes, couplée à l'évaporation du solvant par circulation d'azote (sous forme de N_2) et passage dans un capillaire chauffé à 275°C, la charge va être transférée aux molécules, qui seront alors soit protonées (ions positifs), soit déprotonées (ions négatifs).

Cette méthode d'ionisation, très douce pour l'analyte, va permettre la production d'ions pro-

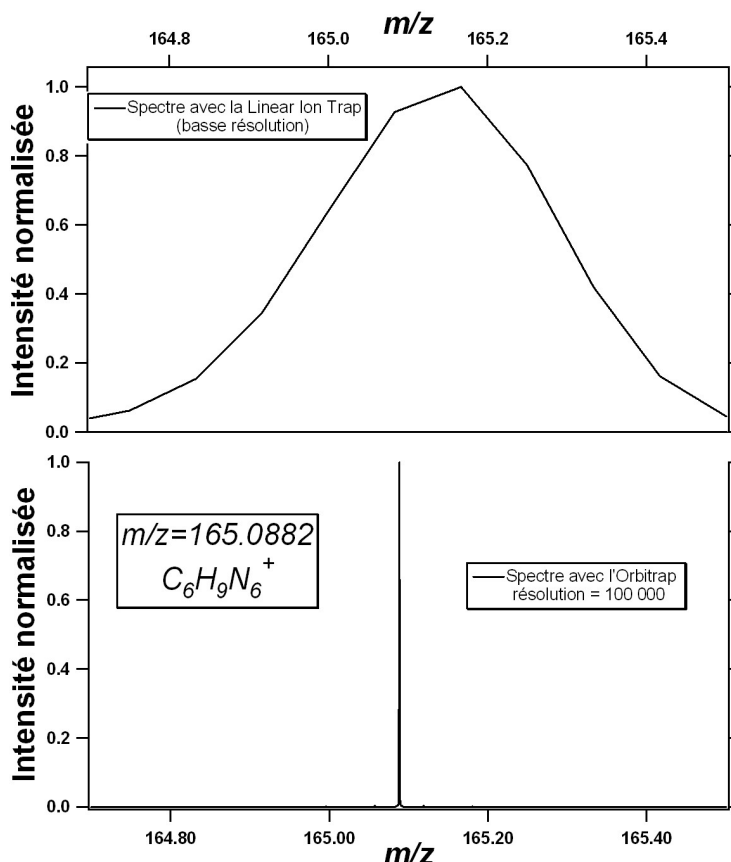


FIGURE 2.5 – Comparaison d'un spectre obtenu avec le LTQ (trappe à ions linéaire) en basse résolution en haut et d'un spectre obtenu avec l'Orbitrap, résolution nominale = 100 000, en bas. L'ion est à la masse exacte $m/z = 165.0882$ et correspond à la formule brute $C_6H_9N_6^+$

tonnés sans fragmentation ce qui sera alors particulièrement utile pour l'analyse des spectres dans lesquels chaque pic correspondra à un ion, plus précisément aux isomères présents dans l'analyte, et pas à des fragments d'ions plus gros. Cependant, les ions qui seront visibles dans les spectres seront ceux dont les molécules correspondantes dans l'analyte auront été ionisées, c'est-à-dire celles dont les fonctions chimiques peuvent être protonées ou déprotonées (en fonction de la polarité choisie). On ne voit par conséquent pas forcément toutes les molécules de l'analyte, mais seulement les molécules ionisées.

Les Figures 2.6 et 2.7 présentent le fonctionnement de la source d'ionisation par électrospray. À la sortie du capillaire d'arrivée de la solution d'analytes, un cône de Taylor (Figures 2.6) se forme sous l'effet du champ électrique. À l'extrémité de ce cône, des gouttelettes de la solution se forment. Puis par accumulation de charges, ces gouttelettes explosent pour en former de plus petites, jusqu'à ce que tout le solvant soit évaporé et que la charge soit transmise aux molécules, formant ainsi des ions moléculaires pouvant être injectés dans l'analyseur de masse.

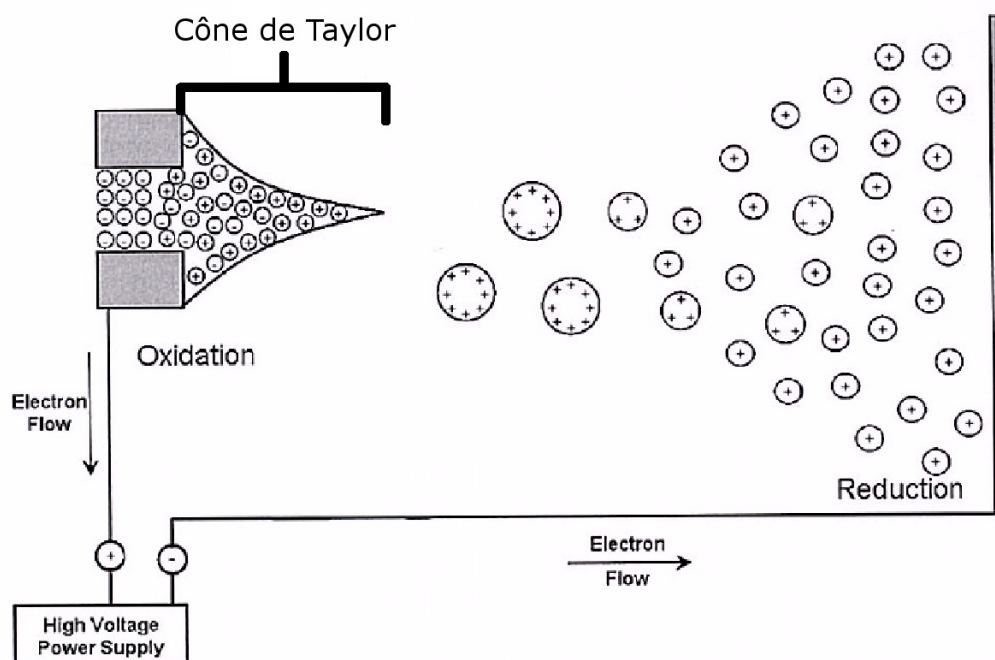


FIGURE 2.6 – Principe de fonctionnement de la source d'ionisation par électrospray (d'après Watson and Sparkman (2007)).

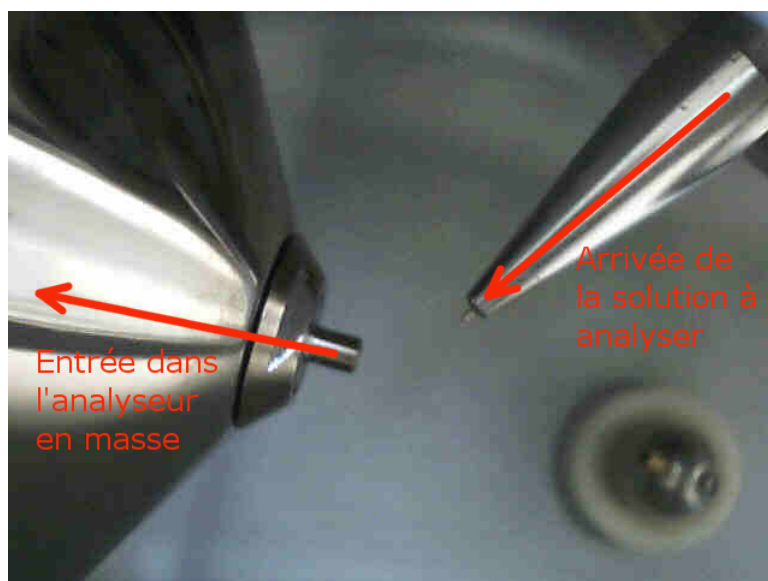


FIGURE 2.7 – Photographie du capillaire d'arrivée de la solution d'analytes et du capillaire d'entrée dans le spectromètre de masse.

1.3 Spectrométrie de masse en tandem (MS/MS)

La spectrométrie de masse nous permet d'accéder aux formules brutes des molécules du matériau que l'on étudie et ainsi à l'organisation générale du matériau (diversité moléculaire et distribution en masse). En revanche, elle ne donne que très peu d'informations sur la structure de ces molécules. Pour cela, il est possible d'employer une autre technique, la spectrométrie de masse en tandem ou MS/MS qui fut introduite pour la première fois en 1945 par Dibeler and Eu (1945). Cette technique, extension de la spectrométrie de masse présentée précédemment, permet de dissocier les ions d'une masse sélectionnée. Les ions d'intérêt sont sélectionnés dans la trappe linéaire avant d'être activés par collision avec un gaz inerte (dans notre cas de l'hélium). Les molécules à dissocier sont sélectionnées dans une plage de masse large de 0.1 Da en dessous et au dessus de la masse de la molécule. Ce manque de précision est compensé par la résolution en masse de l'instrument permettant de différencier les produits de dissociation.

De l'énergie est transférée aux ions par le biais des collisions jusqu'à ce que ceux-ci aient une énergie interne suffisante pour permettre la fragmentation, les liaisons les plus fragiles seront alors rompues. Il s'agit de la dissociation dite CID (Collision-Induced Dissociation). Ensuite les ions, résultats de cette activation, seront envoyés vers l'Orbitrap afin de mesurer le spectre de fragmentation. Il s'agit alors de MS/HRMS. Le spectre ainsi enregistré correspond sélectionné initialement, auquel s'ajoutent le ou les ions(s), résidus de fragmentation (Figure 2.8).

Ce spectre est informatif de la structure de l'ion moléculaire étudié. En effet, en mesurant la différence de masse entre la masse initialement sélectionnée et les masses des résidus de fragmentation, on peut obtenir les formules brutes des pertes, c'est à dire les fragments neutres qui ont été perdus. Ces pertes peuvent nous renseigner sur les fonctions chimiques présentes dans la structure de l'ion. Par exemple une perte de CO_2 est reliée à la présence d'une fonction acide (organique) dans la molécule correspondant à l'ion de la masse sélectionnée.

Cette technique de MS/MS est complémentaire du spectre de masse "global", car elle nous permet d'obtenir des informations sur la structure des ions, mais également sur la spéciation des éléments. Enfin cette technique peut être itérative, c'est à dire que l'un des fragments d'une activation peut à son tour être sélectionné et activé. La fin de cette phase itérative intervient quand l'intensité du pic de l'ion isolé est trop faible pour que les ions fils soient visibles sur le spectre.

1.4 Analyse des spectres de masse

L'analyse des spectres de masse à haute résolution de mélanges complexes tels que les polymère de HCN ou les tholins nécessite différentes étapes qui seront détaillées ici.

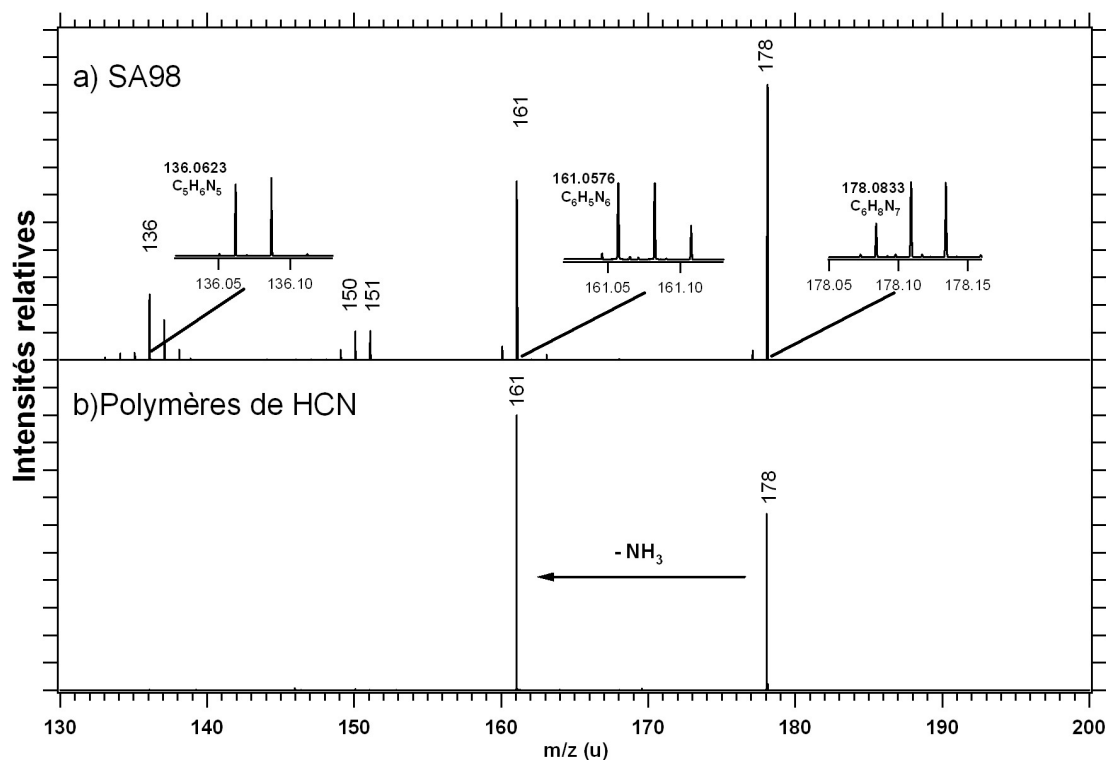


FIGURE 2.8 – Exemple d'un spectre de MS/MS pour une tholins de type SA98 et un polymère de HCN. L'ion parent, sélectionné au départ, est l'ion de masse 178.0833 Da. Il est activé par collision et fragmenté pour donner des ions fils correspondant à l'ion parent moins la perte d'un fragment neutre dont la masse peut être déterminée très précisément. Par exemple, l'ion de masse 161.0576 Da correspond à l'ion de masse 178 moins une perte de $NH_3 = 17.0257$ Da.

On commence par moyenner l'ensemble des spectres acquis, pour n'en exporter qu'un seul du format propriétaire de Thermo (.RAW) en format texte, permettant de les manipuler avec des logiciels externes au logiciel du spectromètre. La correction du niveau de bruit vient ensuite, puis on calcule la stœchiométrie la plus proche de chaque masse exacte mesurée dans le spectre. Cette étape comprend deux sous-étapes : le calcul de la stœchiométrie proprement dit, réalisé grâce à un programme développé par Sarah M. Hörst à l'Université d'Arizona, puis une phase de validation en utilisant les signatures isotopiques des molécules identifiées. Ce sont ces formules brutes qui seront utilisées par la suite dans l'interprétation des résultats.

Enfin, une fois les compositions "élémentaires" de chaque ion connues, l'analyse de celles-ci passe par l'utilisation de différentes techniques de représentation des données utilisée en spectrométrie de masse comme les diagrammes de van Krevelen modifiés (N/C en fonction de H/C), le calcul des défauts de masses ou des défauts de masses Kendrick par exemple.

1.4.1 Réduction du niveau de bruit

Le niveau de bruit dans les spectres Orbitrap est très bas (cinq ordres de grandeur en dessous du pic le plus intense du spectre). Cependant, la plupart des points de mesure présents dans les fichiers sont des points correspondant à du bruit ou ne portant aucune information sur les ions (points entre les pics). Afin de réduire au maximum les temps de calcul, mais aussi d'éviter d'éventuelles fausses attributions, une détection puis une élimination de ces points ne portant pas d'information a été mise en place.

Pour cela nous commençons par calculer l'histogramme des intensités de tous les points du spectre, c'est à dire la distribution du nombre de points en fonction de leur intensité N_i/N_{tot} . La Figure 2.9 montre un spectre de masse brut, qui correspond à la moyenne d'environ 300 spectres individuels, ainsi que l'histogramme des intensités. La distribution des points de cet histogramme comporte deux pics. Ces pics sont liés au fonctionnement de l'instrument et à la correction de bruit qui est déjà effectuée par l'instrument (filtre passe haut éliminant le bruit blanc de l'instrument). Il est néanmoins possible que du bruit résiduel dépasse ce niveau de filtre, il sera alors enregistré dans les spectres. L'histogramme représente finalement la probabilité d'enregistrer ce bruit résiduel en plus du signal lié à l'échantillon.

Nous avons choisi de séparer une grande partie du bruit du signal d'intérêt en réalisant une coupe au niveau du premier point d'inflexion de l'histogramme en partant des hautes intensités (Figure 2.9). Cette correction du niveau de bruit paraît a priori arbitraire, mais la Figure 2.10 montre l'intensité cumulée en fonction de l'intensité des points du spectre. Ceci montre bien que les points sélectionnés représentent la plus grande partie du signal en termes d'intensité (>90%), et correspondent bien au signal d'intérêt, c'est à dire aux pics moléculaires.

Cependant la totalité des points liés au bruit ne sont pas éliminés. Afin de simplifier encore les données avant traitement, une recherche de pics est effectuée en considérant qu'un pic correspond à un point entouré par deux point d'intensité inférieure. Une fois identifiés, un traitement identique à celui décrit précédemment est effectué sur la base de l'histogramme de distribution d'intensité de ces pics. Une coupe est alors effectuée permettant de simplifier la description des pics à la seule information d'intensité et de masse exacte, limitant ainsi le nombre de points à prendre en compte.

Par ces méthodes, le nombre de points à traiter par la suite est fortement réduit. Il passe de 1.3 millions à 30 000 points par spectre, ce qui réduit considérablement les temps de calcul des formules brutes, qui sont alors de l'ordre de la minute pour un spectre entre 50 et 1000 Da.

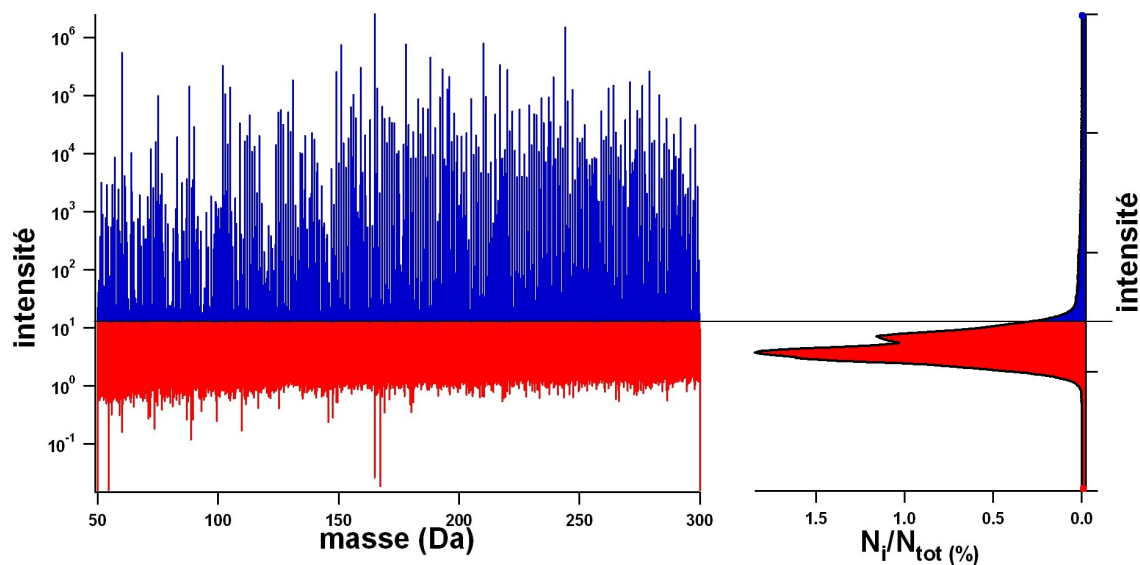


FIGURE 2.9 – Spectre avant correction en rouge et après correction du niveau de bruit en bleu. À droite l’histogramme de l’occurrence des différentes intensités est montré ainsi que le niveau de coupe utilisé afin de séparer les données de la majeure partie du bruit instrumental.

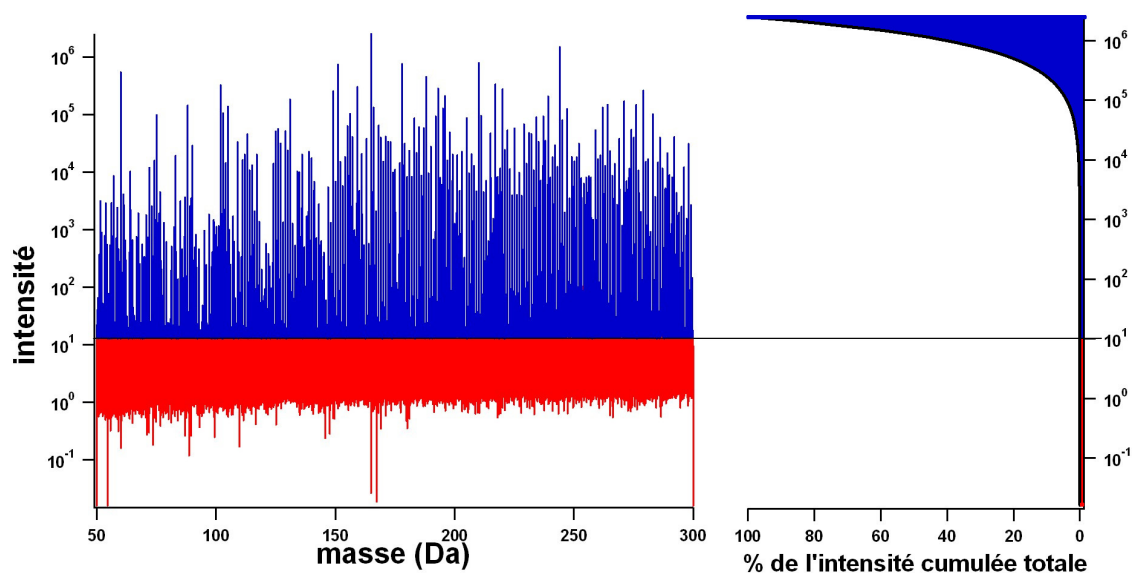


FIGURE 2.10 – Spectre avant (en rouge) et après correction du niveau de bruit (en bleu). À droite l’évolution de l’intensité cumulée en %, la majorité de l’intensité est donc bien conservée dans le spectre corrigé ($>90\%$).

1.4.2 Attribution des formules brutes

L’étape suivante consiste en l’attribution de formules brutes en fonction des masses exactes mesurées dans le spectre. Pour cela, on utilise le défaut de masse moléculaire, qui correspond

à la somme algébrique des défauts de masses atomiques des atomes constituant la molécule. Cette étape du travail a été réalisée en utilisant le code IDMOL, développé par Sarah M. Hörst de l'Université d'Arizona à Tucson, dans le cadre de sa thèse qu'elle a réalisée pour partie à Grenoble, code qui est écrit en FORTRAN (Hörst (2011)).

Ce programme est constitué de plusieurs modules successifs qui permettront d'attribuer une formule brute à chaque pic du spectre. Ces étapes sont résumées en Figure 2.11 d'après Hörst (2011) et décrites de façon plus détaillée dans les paragraphes suivants.

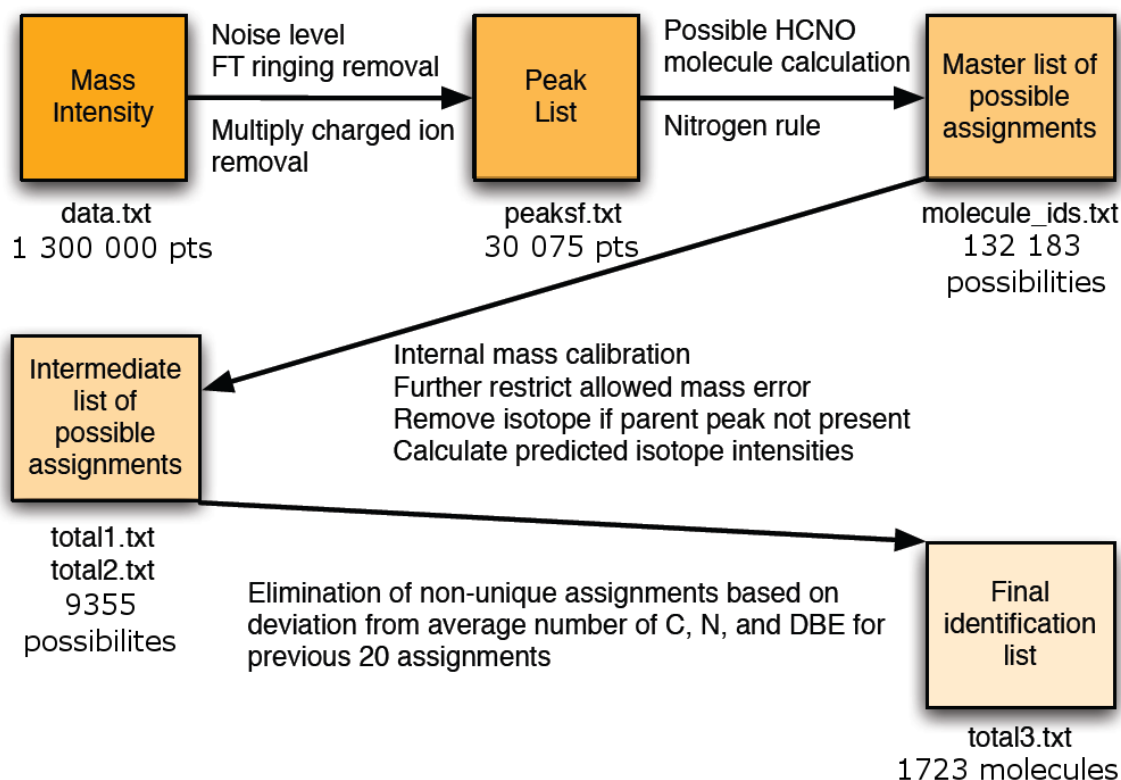


FIGURE 2.11 – Succession des modules permettant au programme IDMOL d'attribuer des formules brutes aux masses exactes mesurées dans le spectre Orbitrap (modifiée d'après Hörst (2011)).

La première étape consiste en la correction des masses exactes mesurées. En effet comme décrit précédemment, la méthode d'ionisation utilisée attache ou détache un proton aux molécules. Il faut donc commencer par corriger de la masse d'un proton (ajout ou soustraction en fonction de la polarité choisie lors de l'enregistrement des spectres) la masse exacte mesurée par l'Orbitrap. On calcule aussi à ce stade le nombre d'atomes de carbone à introduire dans les formules brutes qui sera au maximum égal à la masse exacte mesurée, divisé par la masse d'un atome de carbone (12.0000). Ensuite le code recherche les pics du spectre en considérant qu'un pic

correspond à un point entouré par deux points d'intensités inférieures.

Puis on commence à introduire de la chimie dans le code d'attribution, en fonction de la masse, paire ou impaire, on applique la règle de l'azote (Watson and Sparkman (2007) page 275-276) qui donne la parité du nombre d'atomes d'azote à introduire dans la formule brute. En effet une molécule ayant une masse paire portera un nombre pair d'atomes d'azote et inversement pour une molécule ayant une masse impaire, elle, portera un nombre impair d'atomes d'azote. Le nombre maximal d'atomes d'hydrogène à introduire dans les formules brutes est de quatre fois le nombre maximal d'atomes lourds calculé précédemment.

L'étape suivante dans l'attribution est une calibration interne des masses du spectre basée sur les masses et les formules de référence identifiées de façon certaine dans tous les spectres. Dans le cas des polymères de HCN il s'agit de la liste des multiples de HCN de la masse 54 $(\text{HCN})_2$ à la masse 999 $(\text{HCN})_{37}$. Cette étape a pour but de recalibrer en masse les pics du spectre afin d'obtenir des attributions plus précises.

La suite du programme est une série de tests afin d'éliminer le maximum de fausses attributions et de renvoyer à l'utilisateur une liste de formules brutes ayant une réelle signification. Le premier d'entre eux concerne les molécules contenant des isotopes du carbone ou de l'azote. En effet lors de l'attribution des formules brutes, les isotopes de ces deux éléments sont considérés. Lors de ce premier test, les molécules qui se sont vu attribuer une formule brute contenant un isotope sont passées en revue et celles d'entre elles qui ne possèdent pas la molécule parente (mono-isotopique) sont retirées de la liste.

Ensuite, le second test concerne l'intensité des pics. En effet lors de l'écriture du fichier de paramètres, il est possible d'introduire un seuil au-dessous duquel on ne souhaite pas conserver les attributions. Dans notre cas au vu de la correction de bruit réalisée précédemment, ce seuil a été initialisé à 0. Toutes les formules brutes attribuées sous ce seuil sont donc éliminées ici. Il en est de même des molécules qui présentent un rapport C/N trop grand, par rapport au C/N donné en paramètre d'entrée, dans notre cas $\text{C/N}=5$.

Un paramètre permet de mesurer la précision de l'attribution, il s'agit du Δppm qui mesure l'écart entre la masse mesurée et la masse théorique de la molécule attribuée à un pic. Dans notre cas, considérant la précision de mesure de l'Orbitrap, ce paramètre a été initialisé à 10ppm pour la première attribution des formules brutes. Seules les formules ayant un Δppm inférieur à 10ppm seront considérées.

À ce stade, il reste encore plusieurs possibilités de formules brutes pour certains pics. Une

nouvelle série de tests va permettre de diminuer cette multi-attribution. On commence tout d'abord par éliminer les attributions qui ne contiennent pas au moins un atome de carbone. Ensuite si des molécules ont des Δppm supérieurs à 5 ppm, celle qui est la plus éloignée de la masse théorique est éliminée. Enfin si un second seuil a été défini pour les masses supérieures à 150 Da, le code élimine toutes les molécules dont l'intensité est inférieure à ce seuil. Ce seuil est toujours fixé à 0 dans notre cas. Les attributions ainsi obtenues avec une précision meilleure que 5 ppm et des signatures isotopiques vérifiées sont écrites dans un fichier de sortie ("total3.txt"). Les pics pour lesquels aucune attribution n'a pu être calculée sont renvoyés à l'utilisateur dans un autre fichier ("noidpeaks.txt").

Nous disposons alors d'une liste de formules brutes attribuées aux pics du spectre, qui nous permettra par la suite d'interpréter les éventuelles évolutions et l'organisation des molécules entre elles afin de caractériser les matériaux tels que les polymères de HCN.

2 Micro-spectroscopie infrarouge

La spectroscopie infrarouge a été la principale technique de caractérisation des échantillons solides au cours de ce travail. Dans cette partie du manuscrit, je décrirai cette technique analytique non-destructive, l'appareillage expérimental utilisé ainsi que les méthodes de traitement des spectres utilisées et/ou développées durant mon travail de thèse.

2.1 Principes de base de la spectroscopie infrarouge

La spectroscopie infrarouge est une technique de spectroscopie vibrationnelle. Elle est issue d'une interaction entre un rayonnement électromagnétique incident et l'échantillon. De l'énergie est transmise par le rayonnement à l'échantillon. Cette énergie correspond à des transitions vibrationnelles. Afin de comprendre le phénomène d'absorption de ces énergies par les liaisons chimiques du matériau sondé, un modèle simple accompagné d'approximations doit être considéré. Il s'agit du modèle de l'oscillateur harmonique, issu de la mécanique classique. La liaison chimique est alors réduite à deux masses ponctuelles reliées entre elles par une force de rappel comparable à celle exercée par un ressort reliant deux corps (Figure 2.12). Cette force de rappel est alors proportionnelle à l'éloignement des deux corps. Ce concept d'oscillateur harmonique s'applique également au mouvement des ions dans l'Orbitrap.

Dans ce modèle une approximation forte est considérée, il s'agit de l'approximation de Born-Oppenheimer qui découple le mouvement des électrons de celui des noyaux, permettant de négliger la masse des électrons, simplifiant ainsi grandement les calculs. Les forces appliquées aux noyaux dérivent donc de l'énergie potentielle, elle-même dépendante de l'éloignement des noyaux et de la "raideur" de la liaison.

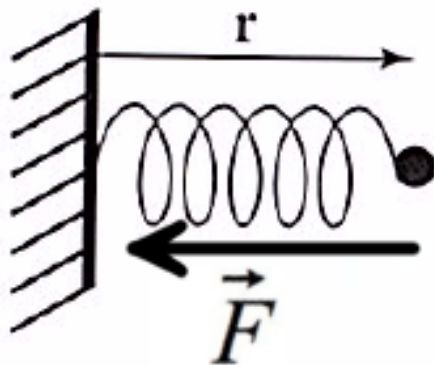


FIGURE 2.12 – Modèle mécanique de l'oscillateur harmonique avec la force de rappel \vec{F} et la distance r , le ressort ayant pour constante de raideur k (d'après Poilblanc and Crasnier (2006)).

L'énergie et la position des particules dans ce modèle sont alors décrites par des fonctions d'onde issues de la résolution de l'équation de Schrödinger. Ainsi, les liaisons peuvent échanger de l'énergie avec le rayonnement électromagnétique incident seulement sous la forme de quanta d'énergie. Ces paquets d'énergie correspondent à l'énergie nécessaire pour passer d'un état vibrationnel donné à l'état suivant.

La Figure 2.13 décrit les états vibrationnels d'une molécule réduite à l'oscillateur harmonique ainsi que les fonctions d'onde, probabilités de présence des noyaux, pour chaque niveau d'énergie vibrationnelle et pour chaque distance interatomique rapportée à la position d'équilibre r_e .

Ce modèle ne décrit pas parfaitement le comportement de l'énergie potentielle avec la distance interatomique ainsi que l'énergie nécessaire pour passer d'un état à un autre. Une meilleure description serait donnée en considérant un oscillateur anharmonique. La distance (en énergie) entre les niveaux vibrationnels sera alors de plus en plus réduite par rapport au cas harmonique à mesure que le nombre quantique de vibration va augmenter. De plus la forme du potentiel va varier. Il sera asymétrique par rapport à la position de repos et suivra un potentiel typique de Morse (Morse (1929)).

La liaison chimique est caractérisée par un moment dipolaire électrique, fonction de la distribution de charges électrostatiques et de la distance internucléaire. Pour que l'interaction avec une onde électromagnétique ait lieu, le champ électrique porté par le rayonnement incident va devoir modifier ce moment dipolaire. Cette modification du moment dipolaire est fonction de la polarisabilité de la liaison. Cet opérateur tensoriel relie de façon proportionnelle le moment dipolaire au champ électrique auquel est soumise la liaison. Ainsi pour que l'interaction ait réellement lieu, le moment dipolaire induit par le rayonnement incident ne doit pas être nul.

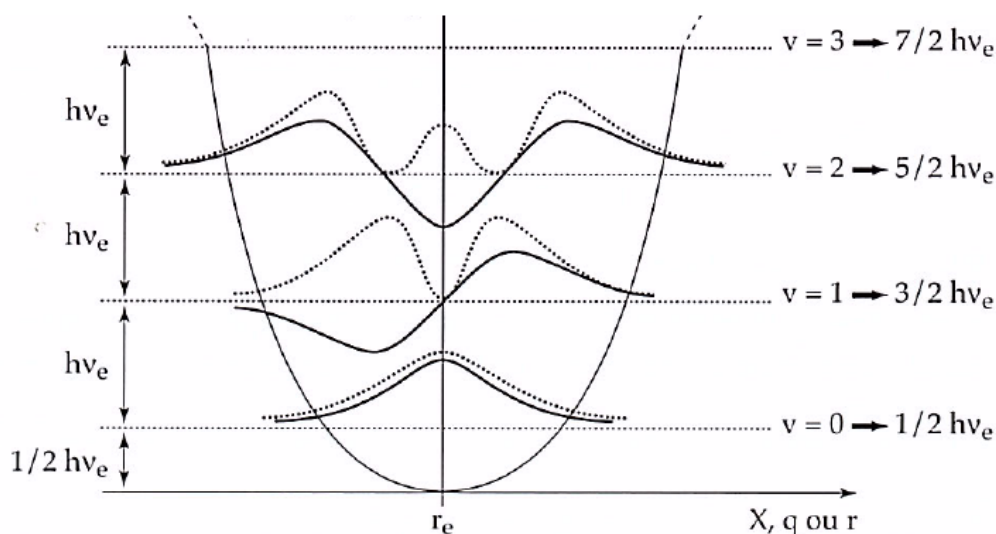


FIGURE 2.13 – Modèle de l'oscillateur harmonique, énergie potentielle de forme parabolique associée, fonction d'onde et probabilité de présence des noyaux en fonction de l'écart à la distance internucléaire au repos r_e (d'après Poilblanc and Crasnier (2006)).

Il existe plusieurs modes de vibration. Leur nombre maximal est dépendant du nombre de degrés de liberté de l'assemblage moléculaire. Ainsi pour N atomes, le nombre de modes possibles sera égal à $3N$. Cependant certaines combinaisons sont à exclure car elles correspondent à la translation ou la rotation de ces N atomes. Il y a 3 modes de translation et 3 modes de rotation. Le nombre de modes de vibration sera donc $3N-6$ sauf pour les molécules linéaires où le nombre de modes de vibration sera de $3N-5$. Ainsi pour une molécule contenant $N=3$ atomes il y aura $3 \times 3 - 6 = 3$ modes de vibration.

2.2 Dispositif instrumental

Les spectres ont été acquis durant ce travail grâce à un microscope infrarouge. Ceci permet une exploration de l'échantillon à l'échelle de la dizaine à la centaine de micromètres. Une telle résolution spatiale permet de caractériser des échantillons de très petite taille. Cet avantage s'est révélé particulièrement intéressant lors des expériences de dégradation thermique au cours desquelles certains résidus n'étaient disponibles qu'en très faible quantité (cf. chapitre 4).

Le microscope infrarouge utilisé ici est un Bruker hyperion 3000 relié à un spectromètre Bruker Vertex. Il s'agit d'un microscope infrarouge à transformée de Fourier. La mesure se fait en transmission et l'échantillon est éclairé par un faisceau IR polychromatique, émis par un glowbar avec une émission de corps noir à une température de 1400°K . L'optique est composée de deux objectifs à miroirs situés de part et d'autre de l'échantillon en configuration confocale, afin que

le flux transmis et mesuré soient maximaux. Ces objectifs conduisent à un grandissement de 20.

Les intensités du flux incident et du flux ayant traversé l'échantillon sont mesurées séparément, ce qui permet d'obtenir une absorption selon la loi de Beer-Lambert (équation 2.3).

$$Absorbance = -\log \frac{I}{I_0} \quad (2.3)$$

La mesure n'est pas une mesure directe de l'absorption mais elle se fait par interférométrie grâce à un interféromètre de Michelson situé en amont de l'échantillon. La détection se fait par l'intermédiaire d'un détecteur de type MCT (Mercure, Cadmium, Tellure) refroidi par de l'azote liquide. L'interférogramme mesuré en fonction du déplacement du miroir est traité par transformée de Fourier afin d'obtenir le spectre d'absorption en longueur d'onde (en cm^{-1}).

L'interféromètre de Michelson est constitué de deux miroirs, un fixe et l'autre mobile. Une lame séparatrice semi-réfléchissante en KBr est utilisée pour séparer le faisceau incident d'intensité I en deux faisceau d'intensité $I/2$, dirigés chacun vers l'un des deux miroirs. Le second miroir est mobile et se déplace dans notre cas jusqu'à 60 cm de différence de marche. La différence de marche, d , correspond à la différence entre la distance du miroir 2, image symétrique du miroir 1 par rapport à la séparatrice et sa position maximale d'éloignement. Cette différence de trajet va induire un déphasage, qui va moduler l'intensité du faisceau en fonction de la longueur d'onde. L'interférogramme est alors construit point par point, en fonction de la différence de marche (environ 30 000 points dans notre cas).

L'intensité mesurée par le détecteur est la somme des intensités pour toutes les longueurs d'onde, modulée en intensité. Dans le cas d'un faisceau polychromatique cette somme vaut :

$$I(d) = \int I_\nu (1 + \cos(\nu x d)) d\nu \quad (2.4)$$

avec $I(d)$ les intensités en fonction de la position du miroir, I_ν l'intensité mesurée et ν la longueur d'onde. Il s'agit en fait de la partie réelle d'une transformée de Fourier. En réalisant la transformée de Fourier inverse de l'interférogramme ainsi acquis, on calcule la densité spectrale en fonction de la différence de marche :

$$F^{-1}(I(d)) = \frac{I_\nu}{2\pi} \quad (2.5)$$

L'interférogramme est en réalité la moyenne de 200 interférogrammes individuels ce qui permet d'améliorer le rapport signal sur bruit. La résolution spectrale est de 4 cm^{-1} .

2.3 Traitement des spectres infrarouges

2.3.1 Correction de la ligne de base

Les spectres infrarouges acquis durant ce travail présentent différents artéfacts pouvant être très gênants lors de leur interprétation. Deux effets majeurs peuvent venir perturber les spectres. Un effet de diffusion lié aux caractéristiques physiques de l'échantillon (taille de grains par exemple) et un effet d'absorption électronique, faisant apparaître une ligne de base très pentue, dans les matériaux carbonés notamment. Afin de permettre un meilleur ajustement de certaines bandes d'absorption d'intérêt, ces artéfacts doivent être corrigés. Cette partie du mémoire décrit les différentes méthodes développées et/ou utilisées dans ce but d'amélioration de la qualité des spectres.

La correction de la ligne de base totale du spectre est effectuée grâce au logiciel libre Fityk qui permet de sélectionner simplement les points de référence utilisés pour calculer l'interpolation splinienne qui sera prise comme ligne de base. Le choix de ces points est aisé et se fait par pointage direct sur le spectre.

L'étude de la dégradation thermique des composés modèles passe par un suivi de la disparition des fonctionnalités chimiques présentes dans les échantillons. Pour cela, la spectroscopie infrarouge est parfaitement indiquée. En revanche, les artéfacts de diffusion et d'absorption électronique présents dans certains spectres peuvent être très gênants lorsque l'on veut suivre en détail l'évolution d'une bande d'absorption donnée. Pour s'affranchir de ces artéfacts une méthode de correction de la ligne de base locale a été mise en place et ce traitement a été automatisé permettant ainsi un traitement homogène des spectres. Cette procédure s'effectue en plusieurs étapes distinctes.

Tout d'abord le programme va rechercher les coordonnées de six points du spectre. Ces points sont toujours positionnés aux mêmes longueurs d'onde, afin de rendre cohérente et homogène la correction. Ces points sont situés de part et d'autre de la bande d'absorption d'intérêt. Une fois les coordonnées (en absorbance et longueurs d'onde) de ces six points connues, le programme va faire passer une interpolation splinienne entre ces six points afin de modéliser la ligne de base locale (Figure 2.14). Cette ligne de base modélisée est ensuite soustraite du spectre initial afin de rapporter à zéro la ligne de base de la bande.

Cette technique de correction n'a pas pour but de corriger la contribution des artéfacts mais de permettre un ajustement plus aisé des bandes dont la ligne de base est maintenant horizontale. Cette méthode de correction de la ligne de base permet aussi, du fait de l'automatisation, d'obtenir rapidement des spectres corrigés et apporte une certaine cohérence dans la correction.

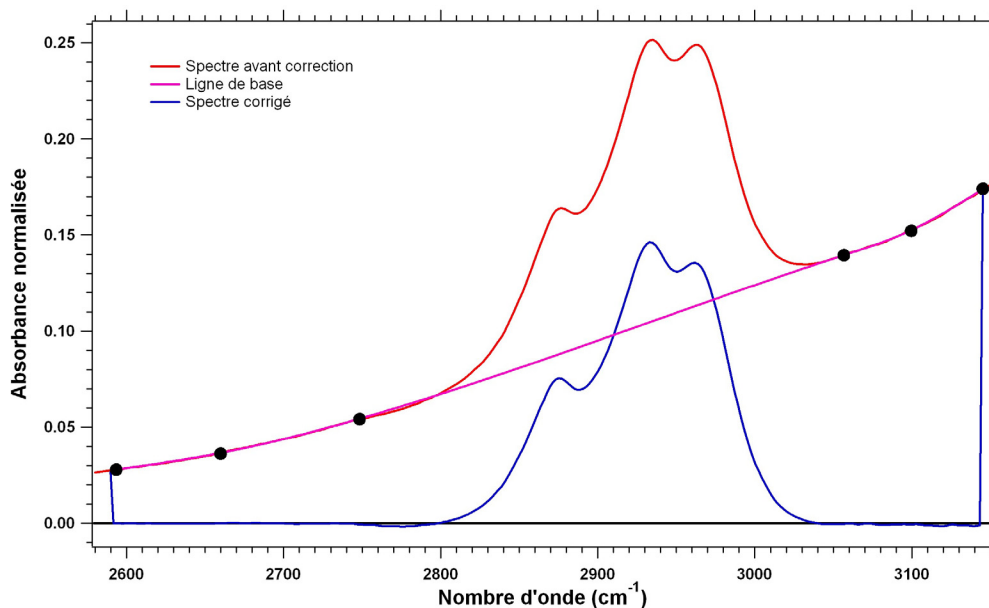


FIGURE 2.14 – Correction de la ligne de base locale dans les spectres infrarouges, exemple pour les fonctions alkyles. La ligne de base est calculée par une interpolation splinienne entre trois points avant et trois points après la bande d'intérêt. Elle est ensuite simplement soustraite au spectre, permettant alors l'obtention de spectres plus facilement ajustables.

2.3.2 Ajustement des spectres

Afin de suivre l'évolution des bandes d'absorption liées à certaines fonctions chimiques, il est nécessaire d'ajuster ces bandes pour obtenir des paramètres quantitatifs. Ces paramètres peuvent être obtenus de deux façons pour une bande donnée. Soit l'on s'intéresse à l'aire totale de la bande, soit l'on veut suivre certaines de ces contributions de manière plus spécifique.

Dans notre étude, nous avons choisi de suivre l'évolution de deux bandes principales. La bande des nitriles entre 1900 et 2400 cm^{-1} et la bande des alkyles entre 2600 et 3100 cm^{-1} . Une fois la correction de ligne de base effectuée, la bande des alkyles a été ajustée en utilisant cinq gaussiennes de largeur constante et fixe et de positions libres, mais initialisées aux valeurs du tableau 2.1. Les paramètres de ces gaussiennes sont donnés en tableau 2.1.

Fonction et mode vibration	CH_2 sym.	CH_3 sym.	CH et/ou Fermi	CH_2 assym.	CH_3 assym.
Position (cm^{-1})	2850	2875	2900	2930	2965
FWHM (cm^{-1})	19	19	19	19	19

TABLE 2.1 – Paramètres des cinq gaussiennes d'ajustement de la bande des alkyles.

Un exemple d'ajustement de la bande des alkyles est montré en Figure 2.15. Ce traitement nous permet de connaître les évolutions séparées des fonctions CH_2 et CH_3 , et de suivre de ce

fait plus précisément la façon dont le matériau est dégradé.

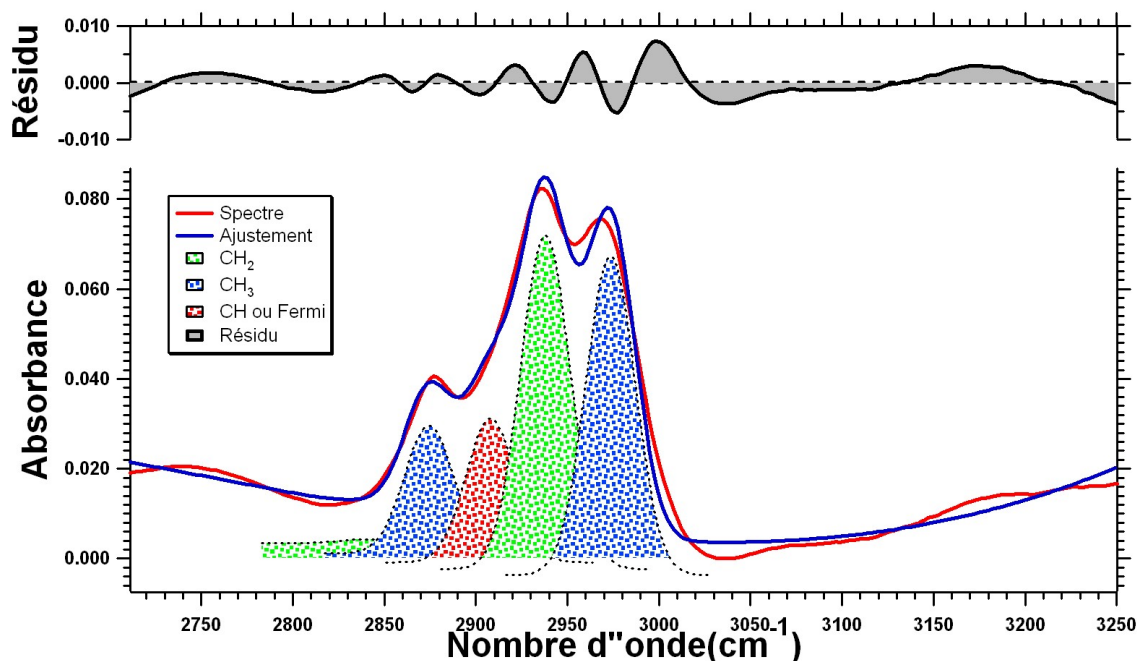


FIGURE 2.15 – Ajustement du spectre infrarouge de la fraction insoluble d'un tholins SA90, dans la région des étirements des fonctions alkyles. Le code de couleur permet de différencier les différentes fonctionnalités.

La bande des nitriles est quant à elle constituée de cinq contributions. La première contribution vers 2247 cm^{-1} est attribuée aux nitriles liés à des chaînes aliphatiques. Celle aux environs de 2220 cm^{-1} est, elle, attribuable aux nitriles liés aux cycles aromatiques. La contribution la plus intense de cette bande, aux environs de 2180 cm^{-1} est imputable aux nitriles liés à des chaînes conjuguées. L'attribution des deux dernières contributions à la bande des nitriles est encore discutée. Elles sont supposées être dues aux fonctions isonitriles liées à des chaînes, vers 2150 cm^{-1} et aux chaînes conjuguées et/ou aux cycles aromatiques vers 2120 cm^{-1} .

Elles ont été ajustées en utilisant cinq gaussiennes de largeur constante et fixe et de position libre mais initialisées aux valeurs du tableau 2.2 (Mutsukura and Akita (1999)). Le tableau 2.2 reprend les paramètres de ces cinq gaussiennes et un exemple d'ajustement est montré en Figure 2.16.

Fonctions	NC aro	NC aliph	CN conj	CN aro	CN aliph
Position (cm^{-1})	2120	2150	2180	2210	2240
FWHM (cm^{-1})	18	18	18	18	18

TABLE 2.2 – Paramètres des cinq gaussiennes d'ajustement de la bande des nitriles.

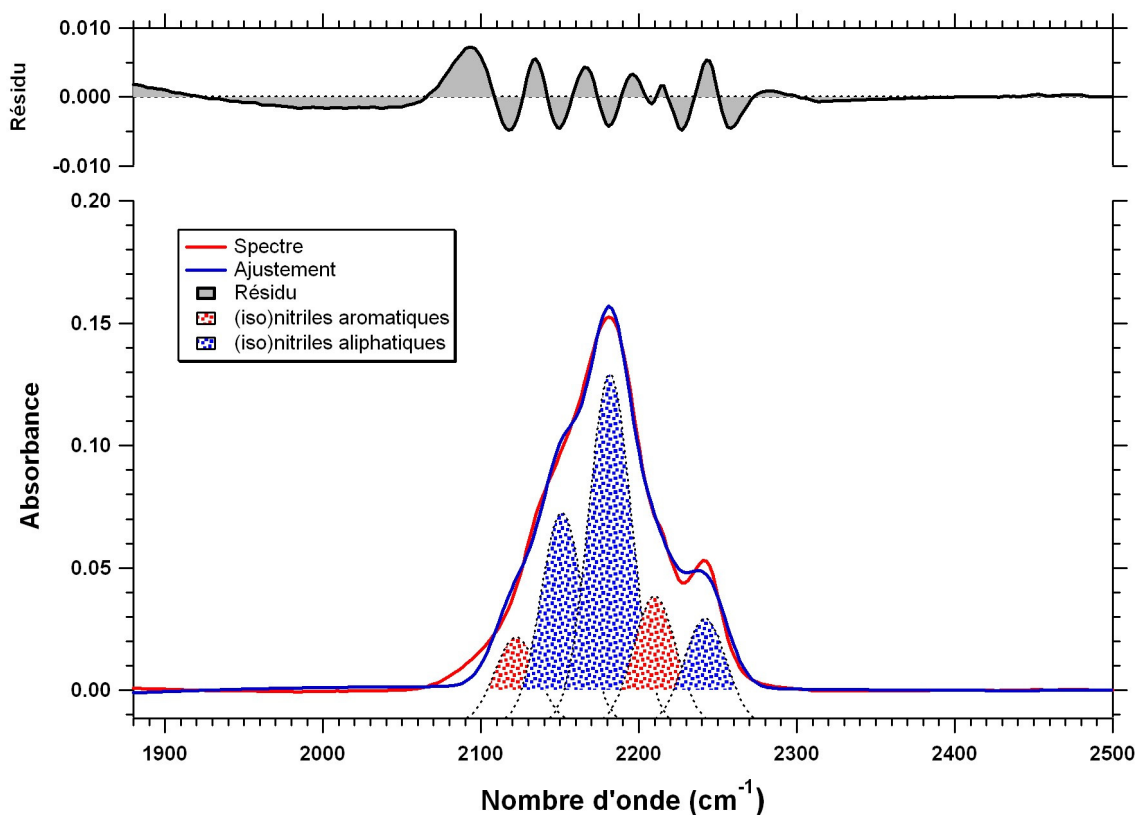


FIGURE 2.16 – Ajustement du spectre infrarouge d’un tholins SA90, dans la région des étirements des fonctions nitriles et isonitriles. Le code de couleur permet de différencier les différentes contributions.

3 Micro-spectroscopie Raman

Dans le cadre de ce travail la spectroscopie Raman a été utilisée afin de suivre l’évolution structurale des matériaux. Cette partie du chapitre présente la technique Raman d’abord de façon générale puis s’intéressera au cas particulier du Raman des matériaux carbonés.

3.1 La spectroscopie Raman : principes de base

La technique de la spectroscopie Raman n’est pas, contrairement à l’infrarouge, une technique d’absorption, mais une technique de diffusion de la lumière. Cette technique de spectroscopie vibrationnelle fait appel à l’effet Raman, du nom du physicien Chandrasekhar Venkata Raman, qui décrit le premier l’effet de diffusion inélastique d’un rayon de lumière monochromatique en 1928 et a obtenu le prix Nobel en 1930 pour cette découverte.

En pratique, l’échantillon que l’on souhaite caractériser au moyen de la spectroscopie Raman est éclairé par une lumière monochromatique issue le plus souvent d’un laser, c’est l’excitatrice. Les lasers présentent les avantages de fournir des faisceaux brillants, mais également étroite-

ment collimatés. Cet effet n'affecte qu'une partie très faible des photons, 1 photon sur 100 000 sera diffusé et dans ces photons diffusés, environ 1 sur 1 000 000 subira l'effet Raman.

La plus grande partie des photons diffusés subira donc une diffusion élastique, c'est-à-dire sans changement d'énergie, c'est la diffusion de type Rayleigh, alors que la fraction des photons subissant l'effet Raman sera diffusée avec un changement d'énergie. Un spectre Raman présente une raie très intense correspondant à la diffusion Rayleigh, encadrée par des raies de faible intensité : les raies Raman situées symétriquement de part et d'autre de la raie Rayleigh (Figure 2.17).

Lors de l'interaction avec l'échantillon, des photons vont pouvoir perdre de l'énergie, cette lumière sera alors diffusée à la fréquence $(\nu_0 - \nu_{vib})$, ce sont les raies de diffusion Stokes, situées à gauche de la raie Rayleigh. D'autres photons vont eux gagner de l'énergie et être diffusés à une fréquence $(\nu_0 + \nu_{vib})$, ce sont les raies de diffusion anti-Stokes, à droite de la raie Rayleigh (Figure 2.18). La variation d'énergie des photons est indépendante de la longueur d'onde de l'excitatrice, et la représentation des spectres se fait donc en décalage Raman, ou shift Raman, des photons diffusés inélastiquement par rapport à l'excitatrice.

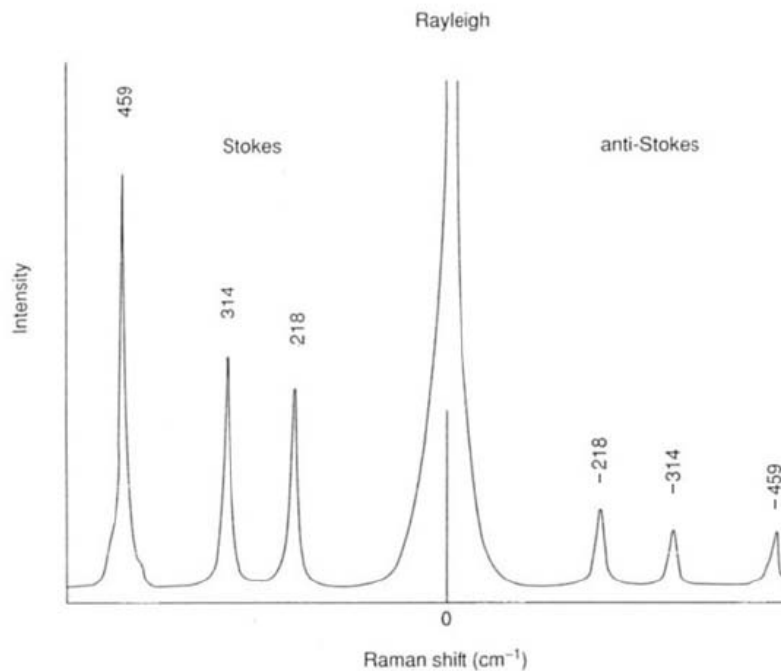


FIGURE 2.17 – Spectre Raman théorique montrant la raie Rayleigh correspondant à la diffusion élastique et les raies Stokes et anti-Stokes à gauche et à droite respectivement de la Rayleigh. Les Raies Stokes sont plus intenses car le peuplement du niveau fondamental est supérieur à celui du premier état excité.

L'effet Raman induit donc dans la matière un changement des états vibrationnels des liaisons moléculaires. Après avoir été excitées par la lumière incidente (excitatrice), les liaisons vont revenir à un état vibrationnel identique à l'état initial (diffusion Rayleigh). Elles peuvent rester dans des états plus ou moins excités que l'état initial (diffusion Stokes et anti-Stokes respectivement), permettant ainsi la variation d'énergie des photons diffusés.

Des transitions électroniques peuvent se produire et donner naissance au phénomène de fluorescence. Ce phénomène peut être très gênant car les bandes de fluorescence sont larges et le plus souvent de forte intensité, elles peuvent ainsi masquer complètement le signal Raman.

Les raies Raman Stokes sont plus intenses que les anti-Stokes car le peuplement de l'état fondamental est très supérieur à celui du premier état vibrationnel, les autres états, de nombres quantiques vibrationnels plus élevés, étant quasiment vides.

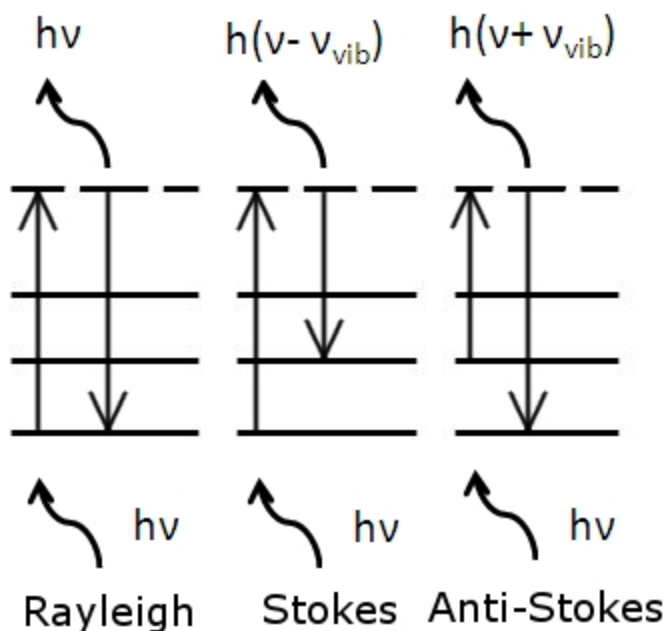


FIGURE 2.18 – Principe de l'effet Raman avec de gauche à droite la diffusion Rayleigh, la diffusion Stokes et la diffusion anti-Stokes .

3.2 La spectroscopie Raman des matériaux carbonés

La spectroscopie Raman des matériaux carbonés a ceci de particulier qu'elle est résonante. Le principe de base du Raman est le même à la différence près que l'énergie apportée par les photons incidents est suffisante pour pouvoir induire une transition électronique. Les photons incidents seront donc absorbés avant d'être diffusés. Cet effet particulier est systématique dans les matériaux carbonés, car l'énergie apportée par l'excitatrice est suffisante pour entrer dans le

domaine résonant et ce quelle que soit la longueur d'onde du laser utilisé (rouge, vert, bleu, UV).

Cet effet résonant a ceci d'intéressant qu'il a pour conséquence une augmentation des sections efficaces de diffusion du matériau et va ainsi entraîner une augmentation de l'intensité de bandes Raman. Les spectres ainsi obtenus auront donc un meilleur rapport signal sur bruit. De plus, un second effet, conséquence de la résonance, intervient et peut être d'une grande utilité. Il s'agit de la dispersion des raies Raman avec la longueur d'onde de l'excitatrice. Les avantages de la spectroscopie Raman multi longueur d'onde seront traités plus loin.

Le Raman est donc une technique très adaptée et informative pour l'étude des matériaux carbonés, qu'ils soient naturels ou synthétiques. Elle a déjà été appliquée sur des matériaux tels que les charbons, les kérogènes, ou encore l'IOM des chondrites carbonées (Rotundi and Rietmeijer (2008), Quirico et al. (2005), Bonal et al. (2007), Quirico et al. (2005)). De plus elle nécessite très peu d'échantillon et elle permet des études à l'échelle micrométrique (spot laser de l'ordre de $2\mu\text{m}$). Enfin elle est très simple à mettre en œuvre et surtout elle est non destructive en général.

3.3 Spectroscopie Raman multi-longueur d'onde

Bien que la position des bandes Raman ne dépende théoriquement pas de la longueur d'onde de l'excitatrice, certaines liaisons sont plus facilement mises en évidence par différentes longueurs d'onde. La portion de matière ainsi sondée sera donc dépendante de l'excitatrice. Cette particularité est très utile pour une meilleure caractérisation des matériaux étudiés (Ferrari et al. (2003)). Par exemple les fonctions de types nitriles très abondantes dans nos matériaux modèles sont bien visibles sur les spectres Raman UV avec une bande bien marquée à 2266cm^{-1} .

De plus, la différence de longueur d'onde de l'excitatrice permet d'aller sonder des parties différentes du matériau. En fait le Raman dans l'UV sera sensible aux domaines polyaromatiques de plus petite taille que dans le visible. La perte de la bande D (bande de défaut) dans les spectres Raman UV est donc le signe d'une organisation des domaines aromatiques avec une perte des défauts de structure dans le domaine de taille sondé par l'UV.

Enfin, du fait de l'effet résonant du Raman dans les matériaux carbonés, la position des bandes dépend également de la longueur d'onde de l'excitatrice. Cette particularité permet une meilleure caractérisation du matériau. Ceci peut aussi être relié à la teneur en azote du matériau en spectroscopie Raman UV par exemple. L'acquisition des spectres Raman dans les deux longueurs d'onde, 244 nm pour l'UV et 514 nm pour le visible, permet donc une meilleure caractérisation du matériau d'un point de vue compositionnel mais également du point de vue de sa structure, nous permettant d'obtenir des informations, d'une part sur l'échelle de la ré-

organisation du squelette polyaromatique, mais également sur certaines fonctions chimiques moins visibles en spectroscopie infrarouge.

3.4 Appareillage expérimental

Les spectres Raman ont été acquis au Laboratoire de géologie de l'École Normale Supérieure de Lyon. La spectroscopie Raman utilisant une excitatrice visible a été effectuée grâce à un spectromètre Jobin Yvon LabRam HR800 couplé à un laser à Ar^+ délivrant un faisceau vert ayant une longueur d'onde de 514nm. Le faisceau est ensuite focalisé sur l'échantillon par un objectif x50 permettant d'aller sonder une zone d'environ 2 à 3 μm de diamètre. Dans cette configuration la profondeur sondée est de l'ordre de 200nm.

Pour la partie spectroscopie UV, le spectromètre utilisé est un Jobin Yvon LabRam HR800 couplé à un laser à Ar^+ délivrant un faisceau bleu de 488nm. Celui-ci est ensuite envoyé dans un doubleur de fréquence à cristal délivrant alors un faisceau UV à 244nm. Ce faisceau UV est ensuite focalisé sur l'échantillon par un objectif x40 formant un spot de 4 à 5 μm de diamètre.

Les conditions d'acquisition des spectres sont extrêmement importantes afin de permettre une bonne reproductibilité des données. Ceux-ci doivent donc être maintenus constants au cours de la session de mesure et entre les sessions de mesure afin de permettre une intercomparaison des spectres entre eux (Bonal et al. (2006)). Les différents paramètres à contrôler sont la puissance sur l'échantillon et le temps d'acquisition principalement. La puissance déposée en surface est de 300 μW (en visible et en UV) et les temps d'acquisition sont de 60sec en visible et 6min en UV. Les échantillons à caractériser sont écrasés sur une lame de verre et placés sous le microscope afin d'être analysés.

3.5 Ajustement des spectres Raman

Bien que l'œil reste le meilleur outil pour analyser les spectres Raman (Wopenka and Pasteris (1993)), il est néanmoins nécessaire de ressortir quelques paramètres qualitatifs et quantitatifs permettant de suivre l'évolution du matériau de manière plus factuelle. Pour cela, une routine développée au laboratoire a été utilisée afin d'ajuster les données. Les deux bandes Raman, D et G, ont des pics aux environs de 1350 et 1580 cm^{-1} , respectivement. La bande G est attribuée au mode de symétrie E_{2g2} correspondant à des mouvements de pliages des liaisons carbone-carbone conjuguées localisées soient dans des cycles, soit dans des chaînes oléfiniques. La bande D quant à elle est attribuée au mode de symétrie A_{1g} correspondant au mode de respiration des cycles aromatiques (Figure 2.19), (Ferrari and Robertson (2000)).

Le phénomène de fluorescence est très marqué en Raman visible. Ceci provient du fait que

les photons, émis lors de ce processus, le sont principalement dans le domaine visible. Le fond de fluorescence a donc tout d'abord été corrigé, par soustraction d'une ligne de base linéaire entre 700 et 2000 cm^{-1} . Ensuite l'intensité des spectres a été normalisée. Enfin les deux bandes ont été ajustées grâce à deux profils de raies différents.

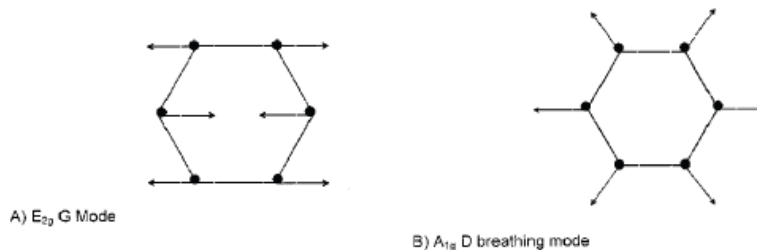


FIGURE 2.19 – Modes de vibration reliés aux bandes des spectres Raman de matériaux carbonés. La bande G est attribuée au mode de symétrie E_{2g2} correspondant à des mouvements de pliages des liaisons carbone-carbone conjuguées localisée soient dans des cycles, soit dans des chaînes oléfiniques. La bande D quant à elle est attribuée au mode de symétrie A_{1g} correspondant au mode de respiration des cycles aromatiques, Ferrari and Robertson (2000).

La bande D a été ajustée par un profil Lorentzien et la bande G par un profil asymétrique de type Breit-Wigner-Fano afin de prendre en considération la vallée interbande, (Bonal et al. (2007)). Cet ajustement est montré en Figure 2.20. Il permet d'ajuster les positions ω_G et ω_D des bande G et D respectivement, leurs intensités I_G et I_D ainsi que leurs largeurs à mi-hauteur FWHM_G et FWHM_D . Ce procédé d'ajustement a déjà été utilisé dans d'autres publications, (Bonal et al. (2006)), et a donc été choisi afin de permettre une comparaison des résultats obtenus ici avec les données issues de matériaux naturels tels que les IOM, les grains Stardust et les IDPs stratosphériques.

4 Fours et cellules hautes températures

Au cours de ce travail, les expériences de chauffe des matériaux analogues et naturels ont été effectuées dans plusieurs dispositifs expérimentaux. L'ensemble des caractéristiques des fours et cellules chauffantes utilisés est résumé dans le tableau 2.3.

Le premier est la cellule développée dans notre laboratoire par Olivier Brissaud. Cette cellule à l'avantage de permettre la caractérisation de l'échantillon en continu sous le microscope infrarouge. En effet, un chemin optique a été laissé libre afin de permettre l'acquisition des spectres en transmission. Cette cellule, outre cet avantage, permet également de placer l'échantillon dans un environnement contrôlé. En effet il est possible de contrôler la température de l'échantillon mais également l'atmosphère dans laquelle celui-ci est placé, que ce soit sous vide

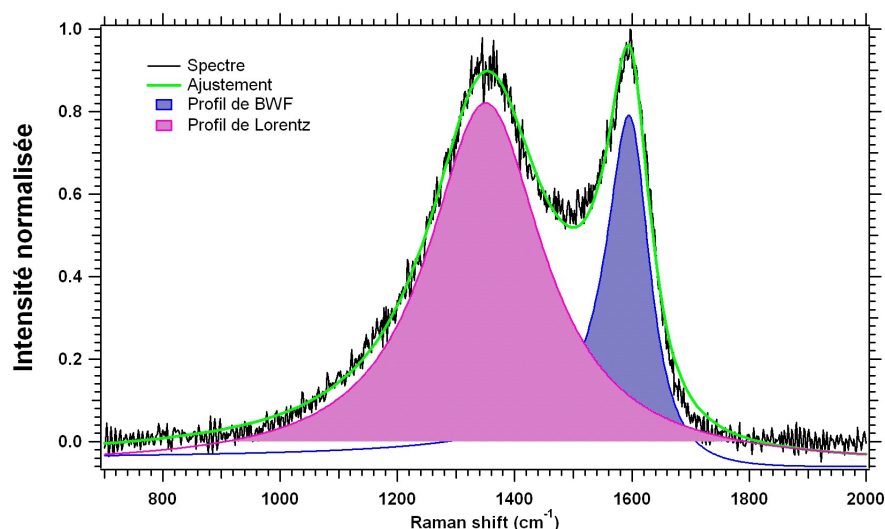


FIGURE 2.20 – Ajustement des spectres Raman par un double profil de bande. la bande D est ajustée par une lorentzienne et la bande G par un profil de Breit-Wigner-Fano (Bonal et al. (2007)).

ou sous atmosphères diverses (inerte, CO_2 par exemple).

Tous les spectres infrarouges présentés dans ce manuscript ont été acquis grâce à cette cellule environnementale (Figure 2.21). Cette approche permet non seulement de pouvoir suivre en direct l'évolution de l'échantillon lors de dégradations thermiques mais également de s'affranchir d'un problème récurrent et perturbant en infrarouge : l'eau adsorbée. Celle-ci est en effet synonyme de pollution des spectres dans deux régions majeures, aux environs de $3000\text{-}3600\text{cm}^{-1}$ correspondant aux modes d'étirement des OH, venant ainsi perturber les signatures de fonctions organiques de type amines, mais aussi vers 1600 cm^{-1} , correspondant aux modes de pliage de H_2O , perturbant ainsi le signal lié aux cycles aromatiques, aux chaînes insaturées et éventuellement aux cycles hétéroaromatiques.

Cet appareillage a donc fortement contribué à l'amélioration des spectres infrarouges obtenus avec le microscope (décrit dans le paragraphe de ce chapitre dédié à l'IR). Seul inconvénient à signaler à propos de cette cellule, la température maximale que l'on peut atteindre dans ce système est limitée à 300°C , du fait de la configuration du microscope et de l'impossibilité de travailler à une plus grande distance de l'échantillon.

Dans cette configuration expérimentale, l'échantillon est écrasé entre deux fenêtres en diamant, l'une d'elles est ensuite placée dans la cellule afin d'acquérir les spectres. Ces fenêtres en diamant font 3 mm de diamètre et 0.5 mm d'épaisseur. Les diamants ont été choisis car ils sont très durs et permettent donc un écrasement de qualité mais également car ils sont inertes

chimiquement et présente une très bonne conductivité thermique, évitant ainsi les gradients de température trop élevés au sein de l'échantillon. Cette méthode de préparation permet d'obtenir une zone relativement homogène permettant ainsi l'acquisition de spectres de bonne qualité.

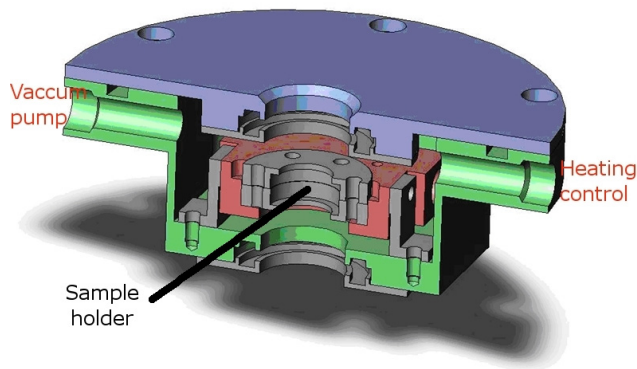


FIGURE 2.21 – Vue en coupe de la cellule environnementale développée au laboratoire. Le chemin optique est laissé libre pour permettre l'acquisition de spectres en transmission est bien visible ici, ainsi que les supports d'échantillon (Dessin Olivier Brissaud).

Les expériences de chauffe à plus haute température ($>300^{\circ}\text{C}$) ont elles été menées à l'École Centrale de Paris qui dispose d'un four, de marque ETR, permettant d'atteindre 1200°C . La chambre de ce four est tubulaire, en céramique et entourée d'une résistance chauffante qui permet de chauffer l'échantillon placé le plus près possible du centre du tube afin de garantir une température plus homogène. En effet un gradient de température existe dans le tube, les deux extrémités étant refroidies par circulation d'eau froide (température de l'eau du robinet).

L'atmosphère à l'intérieur du four est contrôlable. Lors des expériences menées durant ce travail, l'atmosphère était composée de gaz inerte (Argon ou Hélium) afin d'éviter tout effet oxydatif et toute combustion de l'échantillon au cours de la montée et de la descente en température. Les échantillons sont ici déposés dans un creuset en céramique (Figure2.22) et placés à l'intérieur du four. Une pesée avant et après la chauffe permet d'évaluer la perte de masse liée à la dégradation thermique.

	Cellule IR	Four	Cellule Raman
T max ($^{\circ}\text{C}$)	300	1200	500
Atmosphère	Vide (10^{-7}mbar)	Argon/Helium	Argon
Support d'échantillon	Fenêtre diamant	Creuset	Fenêtre silice
Accès échantillon	microscope IR	Aveugle	Microscope Raman

TABLE 2.3 – Synthèse des caractérisitques des fours et cellules chauffantes utilisés lors de l'étude de dégradation thermique.

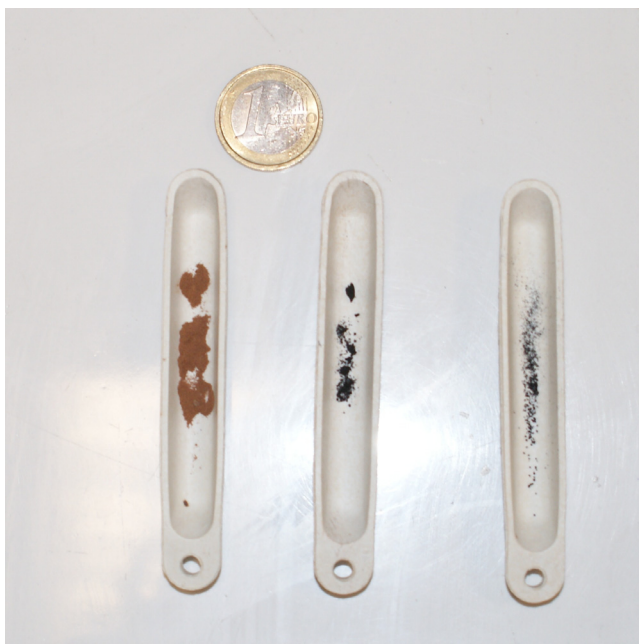


FIGURE 2.22 – Les échantillons sont disposés dans des creusets en céramique avant d’être placés dans le four, une pièce de 1 euro donne l’échelle.

5 Analyse élémentaire organique C, H, N et S

La connaissance de la composition élémentaire des échantillons est un paramètre important de leur caractérisation. En effet, l’utilisation de ces compositions intervient comme diagnostic de l’évolution du matériau, lors de dégradations thermiques par exemple, mais elle apporte aussi des contraintes fortes lors de l’analyse de résultats provenant d’autres techniques instrumentales comme la spectrométrie de masse, par comparaison des rapports élémentaires obtenus par les deux techniques par exemple. Afin d’acquérir la connaissance de la composition des échantillons étudiés lors de ce travail, la technique de l’analyse élémentaire a été utilisée et sera décrite dans cette partie du chapitre.

Ces analyses ont été menées à l’École Centrale de Paris. La technique à mettre en œuvre dans le cadre de l’analyse élémentaire dépend des éléments à doser. Dans notre cas, l’analyse de matériaux organiques, le carbone, l’azote et l’hydrogène ont été dosés par combustion flash, l’oxygène n’a pas été dosé, car il s’agit d’un élément mineur dans nos échantillons. De plus, il aurait été nécessaire d’utiliser plus d’échantillon, la mesure de l’abondance d’oxygène se faisant par une technique un peu différente. Les quantités d’échantillons dont je disposais à la fin de mes expériences ne me permettaient pas de réaliser cette analyse.

Lors du dosage du carbone, de l’azote et de l’hydrogène, l’échantillon est placé dans une petite capsule en argent (Figure 2.24) qui sera ensuite introduite dans l’analyseur. Une fois introduit, l’échantillon va subir une combustion flash sous l’effet d’un flux de dioxygène à très haute



FIGURE 2.23 – Instrument utilisé pour réaliser les dosages élémentaires sur les résidus de chauffe ainsi que les matériaux modèles initiaux. Il s’agit d’un analyseur élémentaire NC 2500 de CE Instruments.

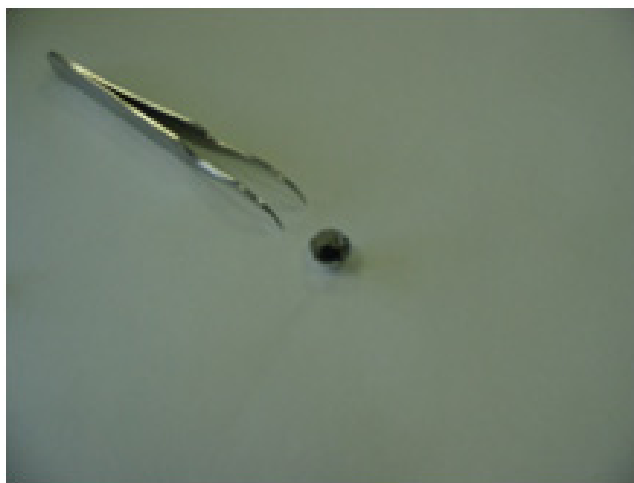


FIGURE 2.24 – L’échantillon à analyser est placé dans une capsule en argent. Celle-ci est compactée sous forme d’une petite boulette avant d’être introduite dans l’analyseur pour y être brûlée.

température (environ 1000°C). Les éléments présents dans l’échantillon seront alors récupérés sous forme de produits d’oxydation gazeux. Ceux-ci se présentent sous la forme de CO_2 pour le carbone, de H_2O pour l’hydrogène, de SO_2 pour le soufre et d’oxydes d’azote (NO_x) pour l’azote.

Ces produits gazeux sont ensuite entraînés par un gaz porteur (de l’hélium) afin d’être conduits vers la colonne de chromatographie en phase gaz. Avant d’atteindre cette colonne, le flux ga-

zeux, composé de l'oxygène à haute température, de l'hélium et des produits d'oxydation, va traverser une colonne remplie de poudre de cuivre afin de fixer l'oxygène en excès et de réduire les oxydes d'azote (formation de CuO), afin d'obtenir une seule espèce le N_2 . Une fois l'oxygène en excès fixé et les NO_x réduits, l'hélium chargé des produit d'oxydation va atteindre une colonne de chromatographie en phase gaz, colonne de type remplie, afin de séparer dans le temps les différents éléments à doser et d'obtenir, grâce à un détecteur de type TCD (détection des ions par variation de tension), un chromatogramme.

Sur ce chromatogramme, on distingue tout d'abord le pic correspondant à l'arrivée du N_2 , puis celui du CO_2 , celui de H_2O et enfin celui du SO_2 si le soufre est présent. La durée typique d'une analyse élémentaire en CHNS est de l'ordre de la dizaine de minutes et la masse d'échantillon nécessaire de l'ordre de 2mg. Le chromatogramme est ensuite analysé. C'est-à-dire que l'on va mesurer l'aire des pics afin de déterminer la fraction massique de l'élément dans l'échantillon initial.

En premier lieu, avant même l'analyse de l'échantillon d'intérêt, une étape importante est la calibration de l'instrument. Cette phase du travail est critique, car de la qualité de l'établissement des droites d'étalonnage va dépendre la qualité de la détermination des fractions massiques des différents éléments dans les véritables échantillons.

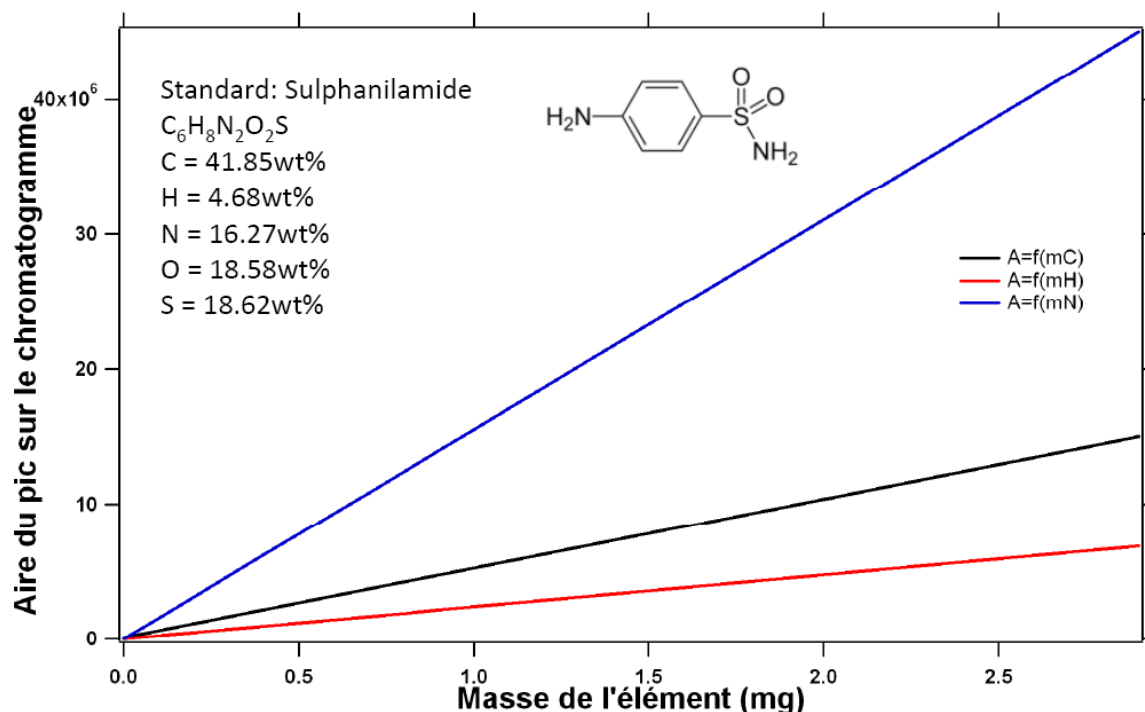


FIGURE 2.25 – Droites d'étalonnage obtenues lors de la calibration de l'instrument pour les analyses élémentaires.

La calibration et l'établissement des droites d'étalonnage (Figure 2.25) se font en dosant les éléments dans un standard de composition connue. Dans notre cas, ce standard fût la sulfanilamide, de formule brute $C_6H_8N_2O_2S$. Dans ce standard le carbone représente 41.85 % en masse, l'hydrogène 4.68 % en masse, l'azote 16.27 % en masse, l'oxygène 18.58 % en masse et le soufre 18.62 % en masse. Ce standard est donc parfaitement connu en termes de contenu des différents éléments à doser.

Afin d'obtenir une droite d'étalonnage utilisable, plusieurs masses de standard vont être introduites dans l'analyseur afin de déterminer les aires associées aux différents éléments. Une fois ces aires mesurées, et connaissant les fractions massiques théoriques des différents éléments dans le standard, il est possible de tracer les droites de calibration reliant l'aire du pic sur le chromatogramme et la masse de l'élément considéré dans l'échantillon.

Chapitre 3

Caractérisation des polymères de HCN

Afin d'étudier le comportement de matériaux azotés naturels, l'utilisation de matériaux analogues en laboratoire nécessite une bonne connaissance de ces matériaux. Or bien qu'ayant été découverts il y a près de 200 ans par Proust et Gay-Lussac (Gay-Lussac, 1815), la composition et la structure des polymères de HCN ne sont que peu connues. Afin de combler cette lacune, plusieurs techniques analytiques décrites dans le chapitre précédent ont été utilisées afin de dessiner une image plus précise de nos matériaux. Contrairement aux polymères de HCN, les tholins font l'objet d'un effort analytique important de la part de nombreuses équipes à travers le monde, pour ne citer que les travaux les plus récents : le LATMOS (Szopa et al. (2006) et Carrasco et al. (2009)), le laboratoire de chimie physique d'Orsay (Pernot et al. (2009)) et le LISA (Coll et al. (2001) et Nguyen et al. (2008)) en région parisienne, l'IPAG (Quirico et al. (2008), Quirico et al. (2008) et Vuitton et al. (2010)) ou encore le Lunar and Planetary Laboratory (LPL) et le département de chimie de l'université d'Arizona à Tucson (Sarker et al. (2003), Neish et al. (2009) et Somogyi et al. (2005)). C'est pourquoi cette partie de mon travail de thèse s'est focalisée sur les polymères de HCN bien que les tholins aient été plus utilisés lors des expériences de thermo-dégradation.

Des études ont porté sur les polymères de HCN par suite de leur fort intérêt planétologique, astrophysique et prébiotique (Matthews and Moser (1966), Liebman et al. (1994) et Matthews and Minard (2008) par exemple). En effet ces matériaux, tout comme les tholins, peuvent être hydrolysés pour former des molécules de type acides aminés et polypeptides par exemple (Matthews and Moser (1967)). Les études précédentes ont utilisé diverses techniques analytiques : la RMN du solide (Mamajanov and Herzfeld (2009)) du ^{13}C et ^{15}N (Schaefer et al. (1982) et Matthews et al. (1984)), les micro-spectroscopies Raman et Infrarouge (Quirico et al. (2008) et Carrasco et al. (2009)), la chromatographie en phase gaz couplée à la spectrométrie de masse (GCMS) après dérivatisation par le TMAH (Hydroxyle de Tetramethylamonium) (Minard et al. (1998)), la résonance de spin électronique multifréquence (Budil et al. (2003)) ou encore la diffraction des rayons X. Mais jusqu'à ce jour aucune étude n'avait utilisé la spectrométrie de

masse à haute résolution (HRMS) pour tenter de mieux caractériser les polymères de HCN.

Cette technique instrumentale permet de décrire la diversité moléculaire et la distribution en masse des molécules des polymères de HCN, distribution inconnue jusqu'ici. De plus, elle peut nous permettre d'obtenir quelques informations sur la structure des molécules analysées, tout ceci dans le but d'améliorer nos connaissances sur de tels polymères complexes.

Enfin la description, plus précise, du comportement de ces polymères en spectrométrie de masse à haute résolution, nous permet d'apporter quelques contraintes sur l'analyse des spectres à plus basse résolution obtenus à partir d'instruments spatiaux. Elle permet également de plaider en faveur de l'envoi sur la prochaine mission d'instruments de spectrométrie de masse à haute résolution afin d'améliorer notre vision de ces molécules complexes dans les environnements naturels.

Ces mesures, initialement pensées comme prélude aux expériences de thermodégradation, ont finalement débouché sur une étude détaillée de ces organiques complexes. Le lien avec la planétologie n'est certes pas direct, mais ces mesures font un peu, progresser notre vision de ces matériaux. Celle-ci peut avoir une implication directe sur l'analyse et l'interprétation des résultats obtenus lors d'expériences menées sur ces polymères de HCN.

Dans ce chapitre, les résultats obtenus lors de ce travail en spectroscopie infrarouge et en spectrométrie de masse seront décrits et discutés.

1 Synthèse des échantillons de polymères de HCN

Les échantillons de polymères de HCN utilisés lors de cette étude ont été synthétisés au Laboratoire Interuniversitaire des Systèmes Atmosphériques (LISA) à Créteil. La première étape consiste en la fabrication du HCN. En effet, du fait de sa toxicité, celui-ci n'est pas un produit commercial. Dans notre cas, il est produit par réaction entre l'acide stéarique ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$, Merk 97%) et le cyanure de sodium (NaCN , Aldrich 98%). Les deux poudres sont introduites en quantités équimolaires dans un flacon maintenu sous vide ($<10^{-5}$ mbar) pendant quelques heures afin d'en retirer toute eau adsorbée. Toujours sous vide, le mélange est chauffé à 350 K, afin d'atteindre le point de fusion de l'acide stéarique, pour permettre la réaction acide/base avec le CN^- . De ceci résulte la production de HCN gazeux et de traces de CO_2 . Les gaz produits sont ensuite captés dans un piège froid à la température de l'azote liquide (77 K). Le mélange de glaces est alors réchauffé lentement jusqu'à 140 K afin de sublimer toutes les glaces sauf celles de HCN. Au cours de cette distillation, toutes les traces de CO_2 sont retirées. La pureté est ensuite vérifiée par spectroscopie infrarouge en transmission et le

contaminant principal est alors identifié comme étant de l'acide formique (HCOOH).

Le HCN ainsi produit est ensuite introduit dans un Erlenmeyer avec de l'ammoniac (NH_3) en proportions $\text{HCN} : \text{NH}_3 = 10 : 1$ et la réaction se poursuit pendant 51 jours dans notre cas. Le processus de polymérisation étant une réaction exothermique, le flacon de réaction est plongé dans un bain d'eau à température ambiante, afin de prévenir de toute augmentation de température. À température ambiante l'ammoniac est gazeux et le HCN est liquide, mais un équilibre s'établit entre les deux phases. Le milieu réactionnel qui en découle est alors composé de HCN , NH_3 , CN^- et NH_4^+ . Au fur et à mesure que la polymérisation progresse, un solide apparaît au fond de l'Erlenmeyer et sa couleur évolue du jaune, à l'orange, au brun et finalement au noir (Figure 3.1). La réaction est ensuite stoppée par pompage, à température ambiante, des volatils encore présents dans le flacon. La poudre noire produite lors de la polymérisation est alors récoltée pour analyse.



FIGURE 3.1 – Évolution de la couleur du polymère de HCN à mesure que le processus de polymérisation progresse. On voit nettement la couleur évoluer du jaune vers le noir. A : 1 jour, B : 4 jours et C : 6 jours de polymérisation.

2 Spectroscopie infrarouge

Cette technique nous permet non seulement d'avoir des informations sur la composition, en termes de fonctionnalités chimiques mais également en termes de structure car l'environnement d'une fonction donnée va influencer sur les modes de vibration. La connaissance de la spéciation des éléments sera utile pour l'analyse et l'interprétation des spectres de masse. Ainsi, des spectres infrarouges du polymère de HCN ont été acquis et vont être décrits dans cette partie du mémoire. Pour cela, j'ai décidé de diviser les spectres en zones d'intérêt et je vais donc les décrire successivement dans cette partie du manuscrit (Figure 3.2). À fin de comparaison, un spectre de tholins sera également commenté dans cette partie du manuscrit. Plusieurs spectres infrarouges de tholins ont déjà été publiés. Dans Quirico et al. (2008) et Carrasco et al. (2009) notamment où les attributions des différentes bandes d'absorption ont été discutées.

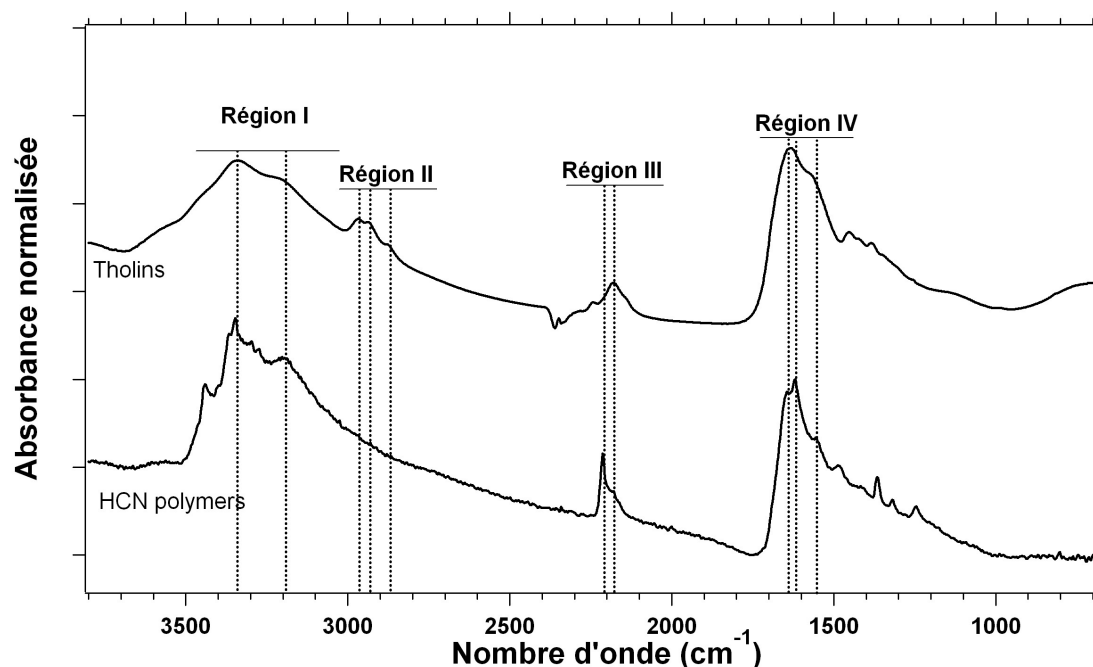


FIGURE 3.2 – Spectre infrarouge d'un tholins de type SA90 et d'un polymère de HCN étudiés lors de ce travail. Les spectres ont été divisés en régions d'intérêt afin de faciliter leur description. La région I correspond aux amines, la régions II aux méthyles, la région III aux nitriles et la région IV, plus complexe, est issue de la contribution de plusieurs types de fonctions dont d'éventuels cycles aromatiques.

2.1 Région d'intérêt I : les modes d'élongation des amines

Dans cette région, qui s'étend de 3000 à 3600 cm^{-1} , on trouve principalement les contributions des différentes spéciations des fonctions amines. On y trouve aussi la contribution de l'élongation de la liaison OH de l'eau adsorbée vers 3600 cm^{-1} et aussi si présente, celle des hydrogènes aromatiques vers 3025 cm^{-1} . Afin de s'affranchir autant que faire ce peut de la contribution de l'eau, très gênante, les spectres ont été acquis après que le polymère a été placé dans la cellule environnementale développée au laboratoire (cf. chapitre 2). Ceci a pour effet d'éliminer la contribution de l'eau adsorbée dans les spectres. L'aspect général de la bande des amines du polymère de HCN est globalement comparable à celle des tholins. Cependant plusieurs différences notables sont visibles entre les deux types de matériaux. En effet "sur-imposé" sur la bande des amines, on trouve quelques bandes fines et intenses. Ces bandes résultent probablement de la mise en vibration de certains types précis d'amines, pour lesquels l'environnement proche va jouer un rôle important, mais l'attribution précise n'est pas connue.

2.2 Région d'intérêt II : les fonctions CH, CH₂ et CH₃

La région II, entre 2750 et 3050 cm⁻¹, est une région d'intérêt importante, car elle contient les signatures des modes d'étirement des liaisons CH des atomes de carbone mono, bi ou tri substitués. Ces fonctions sont la trace de chaînes aliphatiques dans le matériau. Dans le cas des tholins, la présence de ces modes de vibration est liée aux conditions de formation des matériaux et particulièrement à la composition initiale du mélange gazeux injecté dans le réacteur (Szopa et al. (2006) et Quirico et al. (2008)). En revanche dans le cas du polymère de HCN étudié ici, la présence ou l'absence de ces modes ne sont pas systématiquement liées aux conditions de formation. Au contraire au sein d'un même échantillon, issu d'une même synthèse, certaines zones du solide formé contiendront ce type de fonctions, quand d'autres zones en seront dépourvues (Figure 3.3). Ceci rend encore plus difficile la compréhension des mécanismes de polymérisation à l'œuvre lors de la formation des polymères de HCN et la comparaison avec les tholins, bien que très pratique d'un point de vue interprétation, trouve ici ses limites.

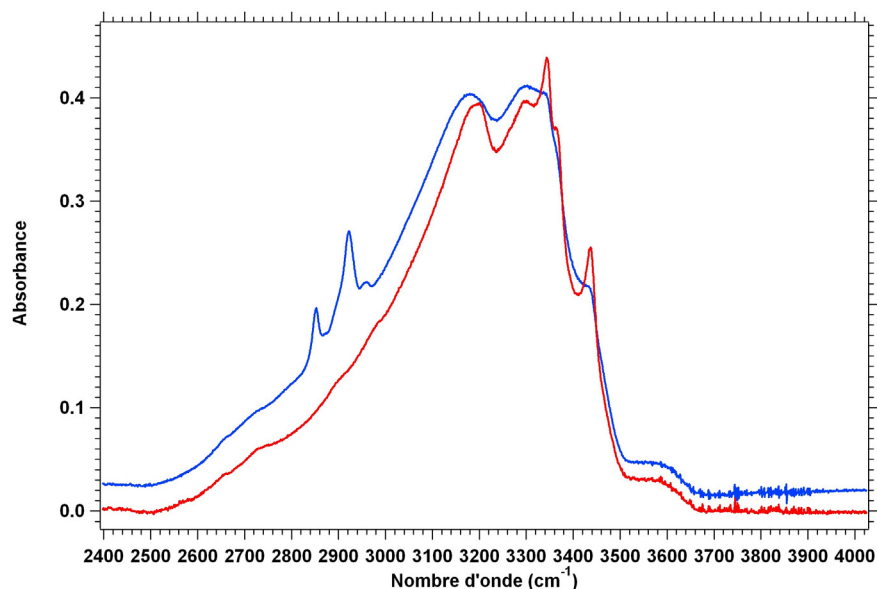


FIGURE 3.3 – Zoom sur la région d'intérêt II des alkyles, montrant la diversité de ces signatures dans les polymères de HCN. Le spectre rouge est celui présenté en Figure 3.2.

2.3 Région d'intérêt III : les fonctions azotées de type nitrile

Dans le cadre de ce travail, les fonctions azotées ont été au centre de l'intérêt, afin de tenter de comprendre le comportement de cet élément dans les macromolécules organiques chondritiques et cométaires. L'azote organique n'est pas seulement présent sous forme de fonctions amines mais également sous forme de nitriles (carbone et azote liés triplement). Il est donc intéressant d'explorer plus en détails la bande des nitriles car, en effet, il n'existe pas une seule forme

de nitrile. Dans la région d'intérêt III, entre 2000 et 2300 cm^{-1} , cinq contributions ont été identifiées et attribuées dans les tholins (Mutsukura and Akita (1999) et Carrasco et al. (2009)). La première contribution à 2247 cm^{-1} est attribuée aux nitriles liés à des chaînes carbonées. Celle à 2220 cm^{-1} est attribuable aux nitriles liés aux cycles aromatiques. La contribution la plus intense de cette bande, aux environs de 2180 cm^{-1} est imputable aux nitriles liés à des chaînes conjuguées. L'attribution des deux dernières contributions à la bande des nitriles est encore discutée. Elles sont supposées être dues aux fonctions isonitriles liées à des chaînes, à 2150 cm^{-1} et des chaînes conjuguées et/ou des cycles aromatiques à 2120 cm^{-1} . Dans les polymères de HCN, la diversité des nitriles semble moindre et seules trois contributions claires sont identifiables sur les spectres (Figure 3.4) : celle à 2180 cm^{-1} , des nitriles liés à des chaînes, celle à 2220 cm^{-1} , la plus intense et attribuée aux nitriles "aromatiques", et celle à 2160 cm^{-1} peut-être due aux isonitriles.

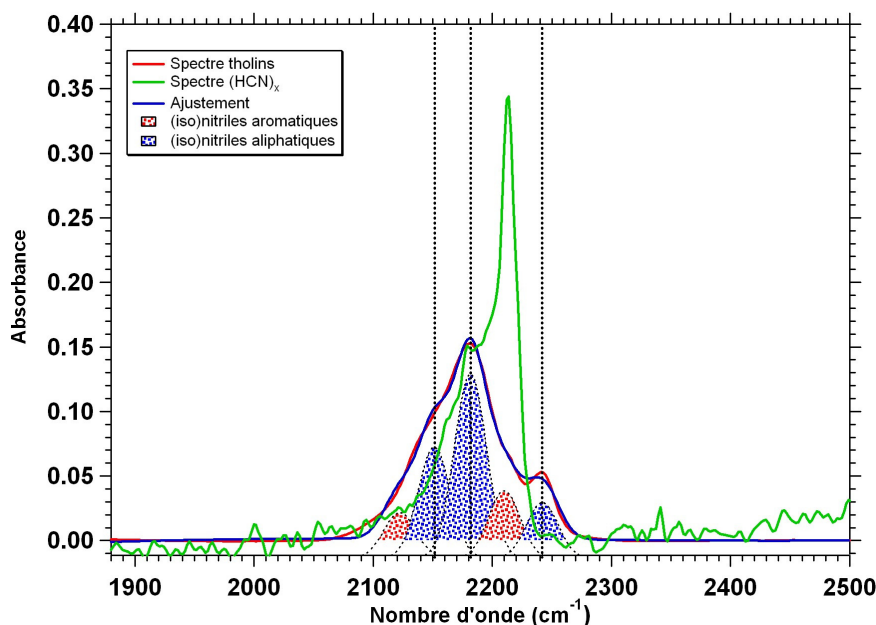


FIGURE 3.4 – Zoom sur la région d'intérêt III des nitriles, montrant la plus faible diversité des nitriles des polymère de HCN par rapport aux tholins. Les signatures infrarouge sont plus fines et le spectre est dominé par une contribution majeure. Les spectres ont été normalisés à la bande à 1600 cm^{-1} .

2.4 Région d'intérêt IV : Une région complexe

Cette région du spectre, qui s'étend de 1000 à 1800 cm^{-1} , est extrêmement complexe et les attributions des différentes contributions sont encore incertaines. Cependant quelques bandes de cette zone d'intérêt sont clairement identifiables. Tout d'abord, deux bandes à 1380 et 1450 cm^{-1} sont liées aux modes de pliages des fonctions méthyles (méthyle en général, CH_3 , CH_2

et CH) si elles sont présentes. De même, les amines possèdent des modes de pliages qui apparaissent dans cette zone du spectre aux alentours de $1500\text{-}1650\text{ cm}^{-1}$, pouvant être surimposés sur la contribution des cycles (hétéro)aromatiques entre 1600 et 1700 cm^{-1} .

Cette étude par spectroscopie infrarouge nous permet donc de connaître la spéciation de l'azote et du carbone dans le polymère de HCN.

Celle-ci sera particulièrement importante lors de l'analyse de spectres de masse, traitée dans la section suivante du manuscrit. En effet la connaissance de la spéciation des éléments du matériau analysé, nous permet d'apporter de contraintes sur les attributions de formules brutes et de mieux comprendre les signatures de fragmentation observées en MS/MS.

3 Analyses élémentaires

La première étape de l'étude des polymères de HCN passe par la connaissance de leur composition chimique globale, c'est à dire les teneurs en carbone, azote et hydrogène qu'ils contiennent, car elles vont orienter les combinaisons élémentaires pouvant être observées en spectrométrie de masse. Ces analyses élémentaires ont été réalisées au service de micro-analyse de l'Institut de Chimie des Substances Naturelles (ICSN) à Gif-sur-Yvette. Ces analyses avaient déjà été réalisées avant le début de mon travail sur les polymères de HCN par Nicolas Fray. Elles nous permettent de calculer les rapports C/H et C/N dans le polymère global. Lors de l'analyse des spectres de masse, ces mêmes rapports peuvent être calculés et comparés aux analyses élémentaires afin de valider ou non les attributions de formules brutes, sachant qu'en plus dans notre cas le polymère était totalement soluble dans le méthanol.

La première observation en termes d'analyse élémentaire est que la mesure nous indique la quasi absence d'oxygène dans le polymère, cette absence va nous permettre par la suite de ne considérer dans l'attribution des pics que des formules brutes contenant les éléments carbone, azote et hydrogène, et ce bien qu'il s'agisse d'une hypothèse très forte. Ensuite les rapports atomique C/H et C/N du polymère global peuvent être calculés de ces analyses. On obtient alors un $C/H = 0.84$ et un $C/N = 0.96$. Ces deux rapports sont légèrement éloignés de ceux attendus pour un polymère de HCN pur. En effet, dans ce dernier, ces rapports devraient être tous deux de 1. Cette différence traduit un excès de 19% d'hydrogène et de 4% d'azote en termes de nombre d'atomes. Cet excès rapporté à la masse de l'échantillon représente moins de 3%, et provient probablement de l'incorporation de NH_3 dans le polymère. Ce NH_3 n'est pas adsorbé sur l'échantillon mais y est incorporé, en effet, à la fin de la production, tous les volatiles ont été retirés par un pompage poussé. Deux analyses ont été réalisées sur un même échantillon et elles sont résumées dans le Tableau 3.1.

	C wt%	N wt%	H wt%	O wt%	C/H at.	C/N at.	C/O at.
Première analyse	43.2±1	52.5±1	4.3±1	Absent ou traces	0.84±0.20	0.96±0.002	0
Deuxième analyse	43.1±1	52.6±1	4.3±1	Absent ou traces	0.84±0.20	0.96±0.002	0

TABLE 3.1 – Analyse élémentaire du polymère de HCN étudié lors de ce travail.

4 Spectrométrie de masse à haute résolution

La spectroscopie infrarouge nous permet d'étudier la diversité des fonctions chimiques d'un matériau ainsi que leur évolution, mais elle ne donne aucune information sur la diversité moléculaire de ce même matériau. Afin d'explorer cet aspect "moléculaire", la spectrométrie de masse à haute résolution a été employée. L'instrument utilisé, l'Orbitrap décrit au chapitre 2, permet d'obtenir une image de la diversité moléculaire sous forme de spectres de masse. Cette technique avait déjà été utilisée afin de caractériser les tholins, mais n'avait jamais été appliquée de façon approfondie sur les polymères de HCN. Les échantillons de polymères ont été préparés pour l'analyse de la façon suivante. La poudre solide de polymères de HCN a été solubilisée à 1 mg/mL dans du méthanol, la solution contenant le solide a été soumise aux ultrasons pendant 20 min. Ensuite la séparation de la solution et du résidu solide (quasi inexistant dans le cas de nos échantillons de polymères de HCN) a été faite par centrifugation à 9000 G pendant 3 minutes, le surnageant est ensuite récolté et injecté dans la source d'ions au moyen d'un pousse-seringue. Le débit est de 3 μ L/min.

4.1 Description générale des spectres de masses

La première étape du traitement des spectres de masse consiste en la description générale de ceux-ci. Les spectres de masse en mode positif et en mode négatif ont été acquis et sont représentés sur la Figure 3.5, A et B respectivement.

Cette figure représente le logarithme de l'intensité ionique normalisée pour les deux polarités en fonction de la masse exacte mesurée entre 50 et 1000 Da. Comme décrit dans le chapitre 2, la méthode d'ionisation que nous utilisons ne fragmente pas les molécules et de ce fait, chaque pic observé correspond à une formule brute unique. Cependant derrière cette formule unique plusieurs isomères peuvent être présents, rendant l'interprétation complexe.

En mode positif, des ions ont été détectés et ont pu être attribués à une formule brute entre la masse 55.0286 Da ($C_2H_3N_2^+$) et la masse 996.3792 Da ($C_{37}H_{34}N_{37}^+$) avec les intensités maximales atteintes en dessous de 400 Da, représentant une intensité cumulée de 82%, et des pics attribués ayant des intensités comprises entre 0.01 et 2.5×10^6 coups en intensité ionique.

En mode négatif, des ions du polymère de HCN ont été détectés avec succès entre les masses

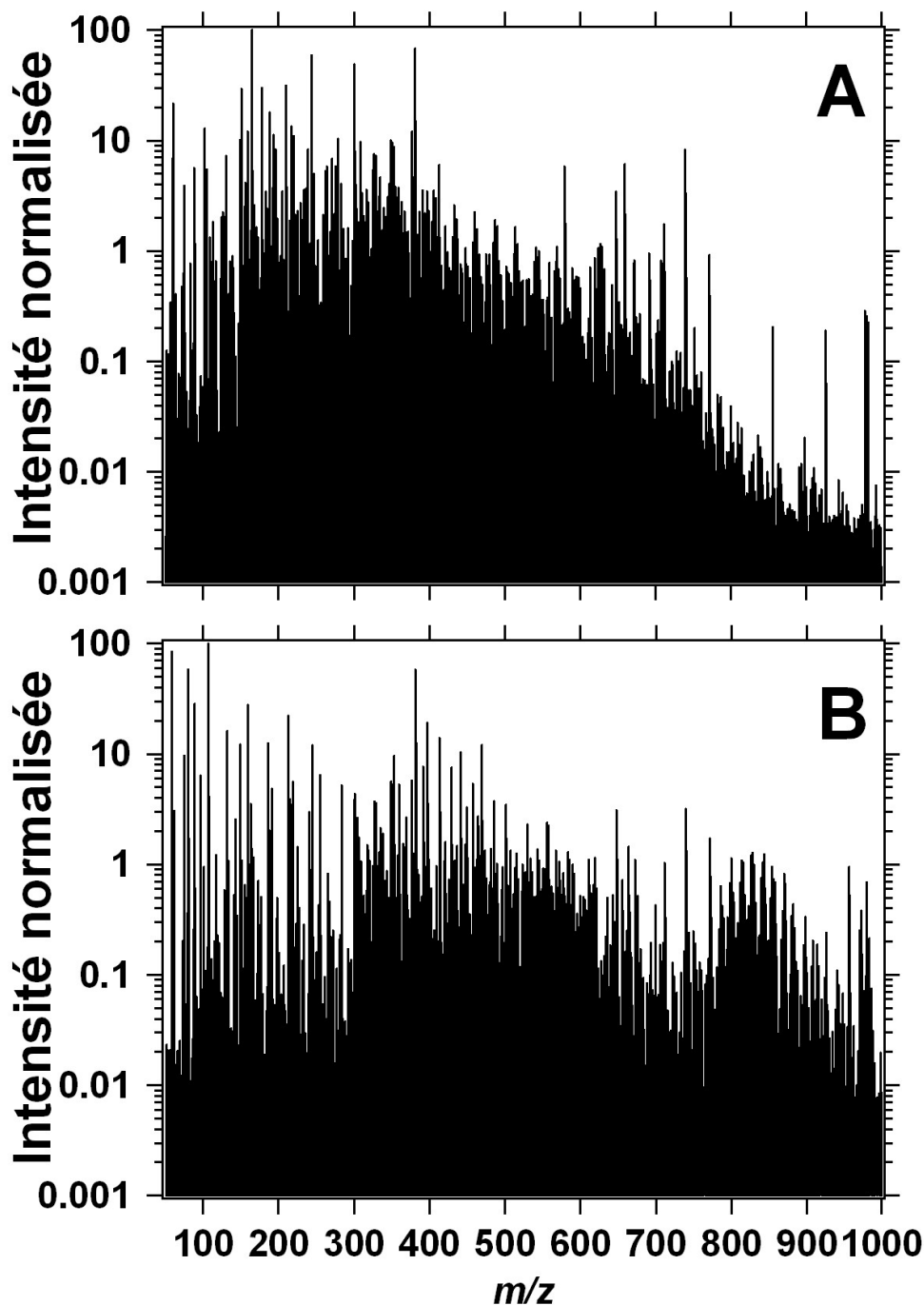


FIGURE 3.5 – Spectres de masse en mode positif (A) et négatif (B) de polymères de HCN. Ces spectres montrent que des ions sont présents dans les spectres acquis entre 50 et 1000 Da.

53.0150 Da ($\text{C}_2\text{H}_1\text{N}_2^-$) et 601.2905 Da ($\text{C}_{22}\text{H}_{29}\text{N}_{22}^-$). Dans ce spectre également, les intensités maximales sont rencontrées en dessous de 400 Da (représentant une intensité cumulée de 92%) et des pics attribués ayant des intensités comprises entre 8.77 et 1.3×10^7 coups en intensité ionique. Ceci montre bien la forte dynamique de détection des ions de l'Orbitrap qui ici est au

minimum de six ordres de grandeur grâce à la stabilité instrumentale et aux moyennes effectuées après acquisition.

La description du spectre de masse ne permet pas de vérifier l'appartenance des pics au polymère ; pour cela un diagramme représentant le défaut de masse en fonction de la masse exacte des pics du spectre a été tracé (Figure 3.6).

En mode d'ionisation positif trois groupes sont clairement définis. Le premier correspond aux molécules protonées du polymère de HCN, le second correspond aux ions doublement chargés du polymère et le troisième correspond à de la contamination ou bruit moléculaire, c'est à dire des espèces provenant de l'environnement du spectromètre, mais ne provenant pas de la solution analysée. Cette contamination est également présente dans le blanc acquis au même moment que le spectre. Les lignes verticales dessinées par les points sur ce graphique résultent de signature de radio-fréquences présentes dans l'environnement du laboratoire. Dans la Figure 3.6 sont aussi reportés, sous forme de triangles bleu ciel, l'évolution des défauts de masse des molécules protonées dont la formule brute a été attribuée. Ceux-ci représentent seulement 4.5 % du nombre de points, mais plus de 90 % de l'intensité cumulée.

La pente correspondant à des polymères synthétiques a également été reportée sur la Figure 3.6. Celle du polymère de CH_2 pur (cercles rouges), du polymère de HCN pur (points bleu foncé), et du polymère de HCNO pur (triangle rouges). Les motifs CH_2 et HCNO ont été choisis du fait de l'évolution extrême de leurs défauts de masse (fort et faible, respectivement), en comparaison du polymère de HCN.

Le même traitement a été réalisé pour les ions en mode négatif. La même évolution des défauts de masse a été observée, à quelques différences près. Tout d'abord aucun ion multichargé n'a été observé, ensuite la gamme de masse dans laquelle les ions du polymère ont été attribués est plus faible qu'en mode positif (pas d'attribution au-delà de 600 Da).

Cependant, en regardant plus attentivement les défauts de masse des ions attribués (attribution réussie d'une formule brute) au polymère de HCN on remarque une certaine distribution autour de l'évolution du polymère de HCN simulé. Cette distribution est due à la diversité des espèces présentes dans l'échantillon. Cette représentation permet de mettre en évidence le fait que la routine d'attribution des formules brutes en fonction de la masse est suffisante pour séparer les ions provenant du polymère de celle provenant de la contamination. De plus, cela permet également de mettre en évidence le fait que les polymères de HCN sont bien plus complexes qu'un simple assemblage de motifs HCN.

Les ions révélés par les deux modes d'ionisation présentent des formules brutes sensiblement différentes. L'utilisation des deux polarités nous permet donc d'obtenir un meilleur aperçu de

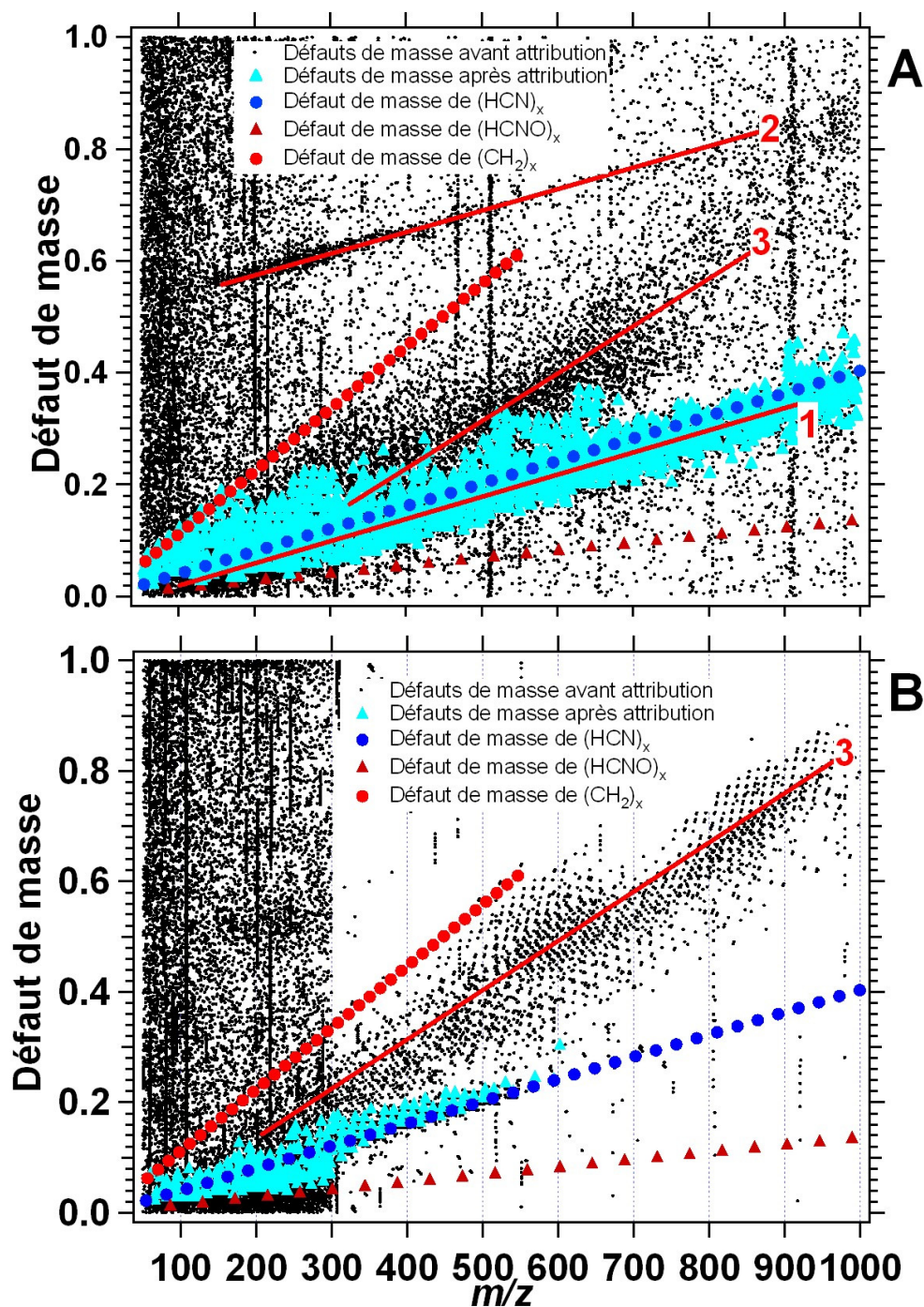


FIGURE 3.6 – Évolution des défauts de masse des pics observés dans le spectre, ainsi que ceux des attributions réalisées grâce à IDMOL. Les évolutions des défauts de masse de polymères théoriques $(\text{HCN})_x$ pur, $(\text{HCNO})_x$ et $(\text{CH}_2)_x$ sont également montrés du fait de leur évolution extrême.

la diversité moléculaire du polymère de HCN. Cela provient encore une fois d'un avantage de la méthode d'ionisation qui ne fait qu'attacher ou retirer un proton à la molécule et donc la polarité préférentielle d'ionisation sera différente et dépendra des fonctions chimiques présentes dans la molécule (affinité de ces fonctions à attacher ou détacher un proton).

Bien que plus simples que les tholins, les polymères de HCN sont composés d'au moins 1723 molécules différentes en mode positif dont 1337 (78 %) sont mono-isotopiques et 325 molécules différentes en mode négatif dont 262 (81 %) sont mono-isotopiques.

Les signatures isotopiques ont également été utilisées pour vérifier la qualité des attributions. Pour cela les spectres de masse de certaines molécules du polymère ont été simulés au moyen d'une routine développée au laboratoire. Cette simulation prend en compte les isotopes du carbone et de l'azote. La Figure 3.7 montre le spectre simulé de l'ion $C_6H_9N_6^+$ ainsi que le spectre réellement observé. L'empreinte isotopique de cette molécule est en accord avec son empreinte simulée en termes de position des pics mais aussi de leurs intensités relatives. Cette adéquation entre simulation et spectre réel a été vérifiée pour les 10 pics les plus intenses du spectre.

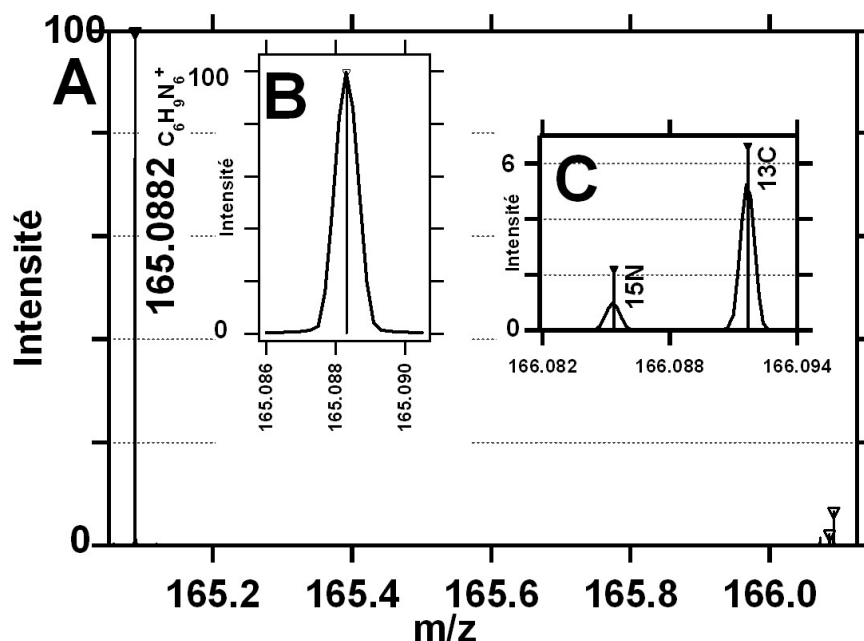


FIGURE 3.7 – Signatures isotopiques mesurées et calculées (traits verticaux) pour l'ion $C_6H_9N_6^+$ de masse exacte 165.0882 Da. En A le spectre complet et les masses calculées pour l'ion mono-isotopique (avec seulement ^{12}C et ^{14}N) et ses isotopologues, en B un zoom sur l'ion mono-isotopique (^{12}C et ^{14}N) et en C un zoom sur les ions poly-isotopiques (^{13}C et/ou ^{15}N).

4.2 Interprétation des formules brutes

Une fois les formules brutes attribuées et validées, une représentation de spectres de masse développée pour l'étude des produits pétroliers et des charbons peut être utilisée. Cette représentation, le diagramme de Van Krevelen modifié, représente le rapport H/C d'une molécule en fonction de son rapport N/C (Wu et al. (2004)). Dans tout le reste de la description ne seront prises en compte que les molécules mono-isotopiques. En effet, la présence de molécules multi-isotopiques conduirait à un alourdissement de représentation sans apport d'information, puisque si une molécule multi-isotopique existe, son représentant mono-isotopique existe également.

Sur les Figures 3.8 pour le mode positif et 3.9 pour le mode négatif, on peut voir la distribution des deux rapports élémentaires en fonction de leur masse autour du point de coordonnées (1 ; 1) correspondant au polymère de HCN pur. Cette distribution semble s'organiser en lignes qui convergent radialement vers le point central (1 ; 1) au fur et à mesure que la masse des molécules augmente. Le fait que les molécules se distribuent autour du point (1 ; 1) montre encore une fois la diversité des molécules de ce polymère, mais ces lignes ont plus de signification. Il s'agit de familles de molécules dont tous les membres sont séparés par la masse exacte de HCN (27.0108 Da).

Considérant le fait que ces familles existent, il est possible de réécrire les formules brutes sous une autre forme. Par exemple, la formule $C_6H_9N_7$ peut être réécrite sous la forme $(HCN)_6NH_3$ et appartiendra alors à la famille $(HCN)_xNH_3$ avec x pouvant varier de 2 à 37 dans nos spectres (3.1). Nous pouvons identifier les pics correspondants à cette famille dans tout le spectre et identifier ainsi toutes les familles présentes.

$$\underbrace{(C_3H_6N_5^+)}_{Ion} \rightarrow \underbrace{(C_3H_5N_5)}_{Molécule} \rightarrow \underbrace{(HNC)_3N_2H_2}_{Famille} \quad (3.1)$$

243 motifs de familles ont été identifiés, la Figure 3.10 montre l'évolution de l'intensité des membres des 14 familles les plus intenses (en mode positif), familles reprises dans le Tableau 3.3. Toutes ces familles suivent une distribution d'intensité similaire à celle décrite précédemment pour le spectre entier avec des intensités maximales généralement en dessous de 400 Da, puis une diminution progressive de l'intensité au fur et à mesure que le nombre de motifs de HCN augmente. Cette distribution dépend de la transmission de l'instrument mais également de l'abondance des molécules dans la solution de polymère. Les familles identifiées en mode positif sont également identifiées en mode négatif, bien que les formules brutes soient généralement différentes, c'est à dire que certaines des molécules ionisées en mode négatif ne sont pas visibles en mode positif et vice et versa.

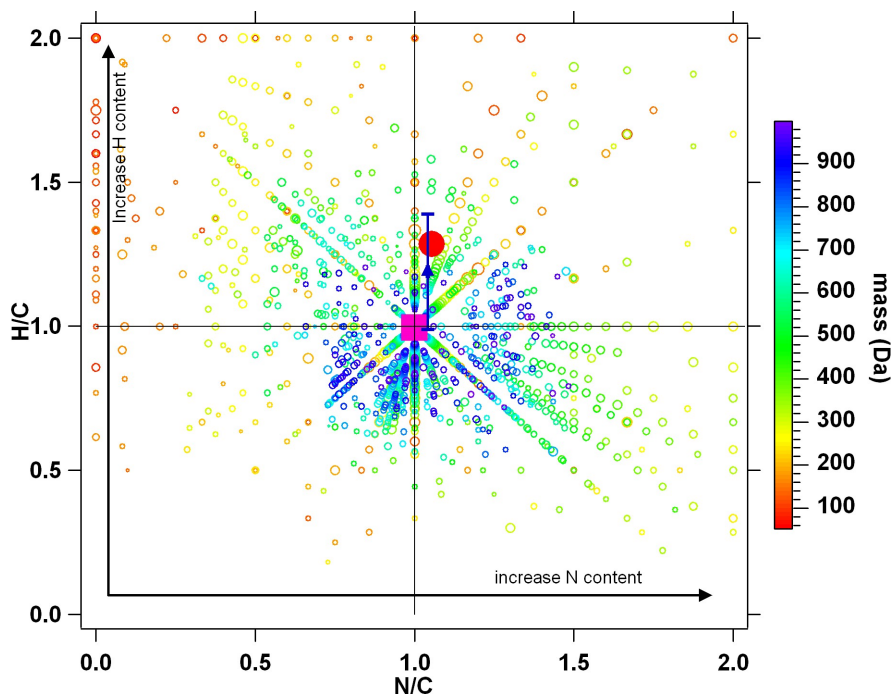


FIGURE 3.8 – Van Krevelen pour les ions positifs. La couleur représente la masse, et la taille des points l'intensité du pic correspondant dans le spectre de masse. Le carré rose correspond à la moyenne sans pondération des rapports H/C et N/C, le cercle rouge représente les moyennes pondérées de ces mêmes rapports et le triangle bleu les rapports issus de l'analyses élémentaire.

Sur les deux diagrammes de Van Krevelen (Figure 3.8 et 3.9), les cercles rouges représentent les rapports moyennés $H/C=1.28$ ($C/H=0.78$) et $N/C=1.05$ ($C/N=0.95$) en mode positif et $H/C=0.920$ ($C/H=1.079$) et $N/C=1.008$ ($C/N=0.990$) en mode négatif avec une pondération par l'intensité des pics dans le spectre. Les triangles bleus représentent les rapports H/C et N/C provenant de l'analyse élémentaire et les carrés roses représentent les rapports moyennés sans pondération. Prenant maintenant en compte le nombre de molécules dans chaque mode (positif et négatif), la moyenne pondérée de ce nombre des deux rapports pondérés en mode positif et négatif nous donne $H/C=1.22$, $N/C=1.04$ et $H/C=1.19$, $N/C=1.04$ d'après l'analyse élémentaire (Tableau 3.2).

Ceci signifie que l'intensité des pics dans les spectres est liée à l'abondance de la molécule correspondante dans le mélange initial. De plus, les valeurs moyennes de ces deux rapports calculés par pondération du nombre de molécules observées dans les deux modes, montre que les spectres de masse acquis avec le polymère de HCN sont représentatifs de la quasi totalité des molécules du polymère initial.

Les formules brutes que nous obtenons sont donc attribuées et semblent être validées par le calcul des rapports H/C et N/C moyens, il est clair que le motif répétitif de construction des

	H/C at.	N/C at.
Analyse élémentaire	1.19	1.04
Moyenne pondérée par l'intensité en mode d'ionisation positif.	1.28	1.05
Moyenne pondérée par l'intensité en mode d'ionisation négatif	0.920	1.008
Moyenne pondérée par l'intensité et le nombre de molécules	1.22	1.04

TABLE 3.2 – Comparaison des rapports atomiques issues de la spectrométrie de masse et pondérés de plusieurs façons avec les rapports issues de l'analyse élémentaire.

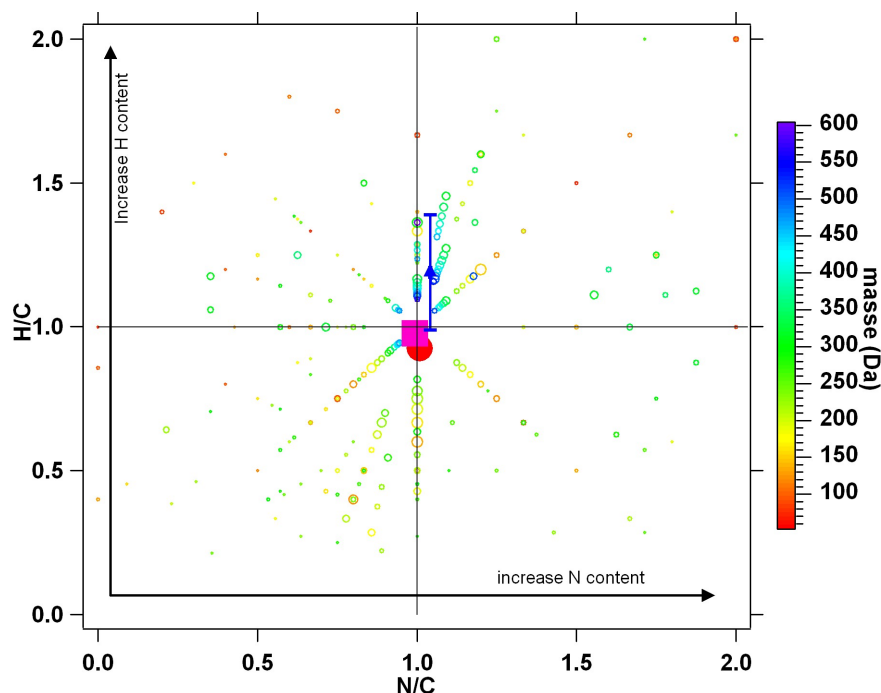


FIGURE 3.9 – Van Krevelen pour les ions négatifs. La couleur représente la masse, et la taille des points l'intensité du pic correspondant dans le spectre de masse. Le carré rose correspond à la moyenne sans pondération des rapport H/C et N/C, le cercle rouge représentent les moyennes pondérées de ces mêmes rapports et le triangle bleu les rapports issus de l'analyses élémentaire.

molécules du polymère est HCN. Cette observation est corroborée par le diagramme du défaut de masse Kendrick en Figure 3.11. Cette figure représente le "défaut de masse Kendrick" en fonction de la "masse Kendrick exacte". Cette masse exacte correspond à une normalisation des masses issues du spectre pour se rapporter à un motif de base défini, lui-même de masse normalisée (Hughey et al. (2001)), dans notre cas, une masse de 27 Da pour HCN au lieu de la masse exacte 27.0108 Da. La masse Kendrick exacte et le défaut de masse Kendrick sont calculés grâce aux relations suivantes :

$$\text{Masse Kendrick exacte} = \text{masse exacte mesurée} * (27/27.0108) \quad (3.2)$$

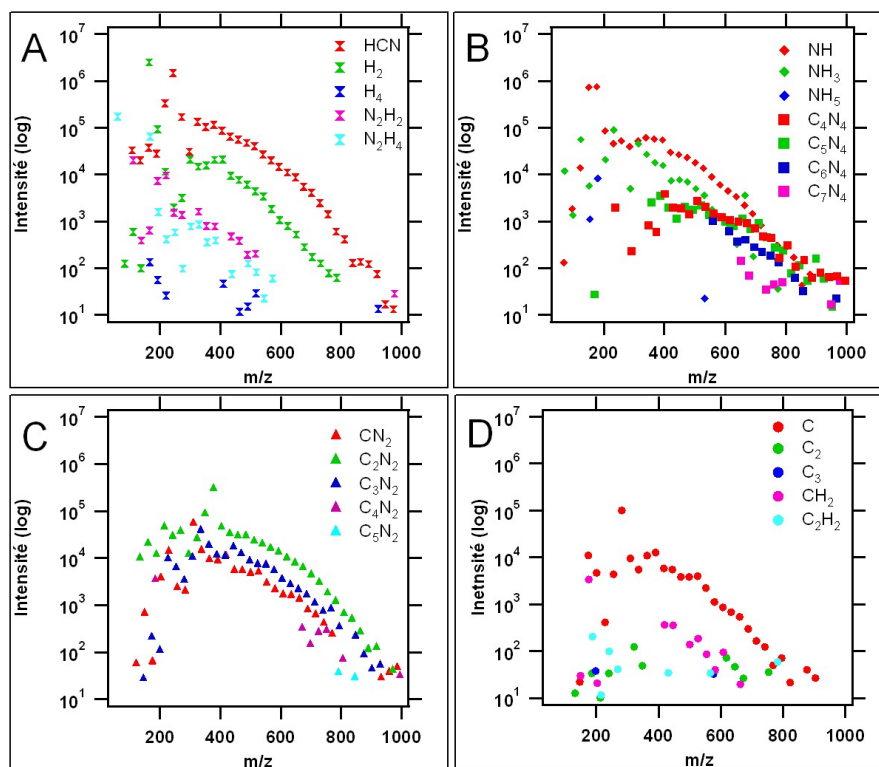


FIGURE 3.10 – Distribution en masse et en intensité des 22 familles les plus intenses du spectre en mode positif.

$$\text{Défaut de masse Kendrick} = (\text{masse nominale} - \text{masse Kendrick exacte}) \quad (3.3)$$

La masse nominale dans l'équation 3.3 est la partie entière de la masse exacte mesurée grâce à l'Orbitrap. Plusieurs motifs ont été testés, CH_2 , NH_3 , CH_2NH et HCN . Le seul motif permettant de placer l'ensemble des molécules sur des lignes horizontales est HCN , ce qui corrobore l'observation faite grâce aux formules brutes.

Ce défaut de masse Kendrick permet de faire ressortir facilement un motif répétitif dans les molécules, mais il est assez proche du diagramme des défauts de masse présenté en Figure 3.6. Il est plus facilement lisible que les défauts de masse car le motif choisi s'il est présent, dessinera des lignes horizontales, alors que les défauts de masse montrent l'ensemble des motifs sur un seul diagramme, chacun possédant sa propre pente d'évolution. Ce diagramme nous permet également de vérifier que les formules brutes qui ont été attribuées appartiennent bien aux polymères de HCN .

L'ensemble des racines (motifs supplémentaires après le nombre entier de motif HCN d'une famille) des familles réécrites d'après les formules brutes construit une matrice de grande taille

Famille	Nombre de membres indentifiés	Membre le plus intense	Mass exacte du plus intense
$(\text{HCN})_x$	35	$\text{C}_9\text{H}_{10}\text{N}_9^+$	$m/z=244.1055$
$(\text{HCN})_x\text{CH}_2$	13	$\text{C}_7\text{H}_9\text{N}_6^+$	$m/z=177.0885$
$(\text{HCN})_x\text{CN}_2$	28	$\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{N}_{12}^+$	$m/z=311.1226$
$(\text{HCN})_x\text{C}_2\text{N}_2$	31	$\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{N}_{14}^+$	$m/z=377.1441$
$(\text{HCN})_x\text{C}$	31	$\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{N}_{10}^+$	$m/z=283.1166$
$(\text{HCN})_x\text{C}_3\text{N}_2$	29	$\text{C}_9\text{H}_7\text{N}_8^+$	$m/z=226.0715$
$(\text{HCN})_x\text{C}_4\text{N}_4$	28	$\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{N}_{15}^+$	$m/z=402.1390$
$(\text{HCN})_x\text{C}_5\text{N}_4$	24	$\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{N}_{14}^+$	$m/z=387.1283$
$(\text{HCN})_x\text{H}_2$	30	$\text{C}_6\text{H}_7\text{N}_6^+$	$m/z=165.0883$
$(\text{HCN})_x\text{NH}$	30	$\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_7^+$	$m/z=178.0836$
$(\text{HCN})_x\text{NH}_3$	24	$\text{C}_8\text{H}_{12}\text{N}_9^+$	$m/z=234.1211$
$(\text{HCN})_x\text{NH}_5$	5	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_7^+$	$m/z=182.1149$
$(\text{HCN})_x\text{N}_2\text{H}_2$	15	$\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_5^+$	$m/z=113.0615$
$(\text{HCN})_x\text{N}_2\text{H}_4$	16	$\text{C}_1\text{H}_6\text{N}_3^+$	$m/z=60.0551$

TABLE 3.3 – Les 14 familles les plus intenses des spectres de masse en mode positif du polymère de HCN, ainsi que le nombre de membres et le membre le plus intense de chaque famille.

mais celle-ci peut être réduite à seulement 4 composantes NH, C, N₂ et H₂.

Bien que 243 familles différentes aient été relevées dans les spectres, certaines familles ne sont jamais observées. C'est le cas des familles ayant comme racines N_y ou H_y pour lesquelles y est impair alors qu'aucune limitation sur la parité du nombre d'atomes de carbone n'est observée, C_z où z peut être pair ou impair. Deuxièmement, quand dans la racine N_y ou H_y est associé à du carbone y est toujours pair. Quand seul de l'azote et de l'hydrogène sont associés ensemble dans la racine, leur nombre est soit pair, soit impair. Cela correspond à l'expression de la règle de l'azote, confortant l'absence d'ions radicalaires dans nos spectres.

4.3 Analyse structurale et spectrométrie de masse en tandem ou MS/MS

La distribution et l'organisation des formules moléculaires brutes fournit une vision générale de l'organisation du polymère, mais une connaissance des structures moléculaires pourrait fournir d'autres informations. Pour cela la spectrométrie de masse en tandem, ou MS/MS a été utilisée avec l'Orbitrap comme analyseur final (haute résolution : MS/HRMS). Ce genre de technique est très utilisé en protéomique (l'étude de la structure des protéines) par exemple, mais a déjà été appliqué à des mélanges organiques complexes comme les tholins (Neish et al. (2010)).

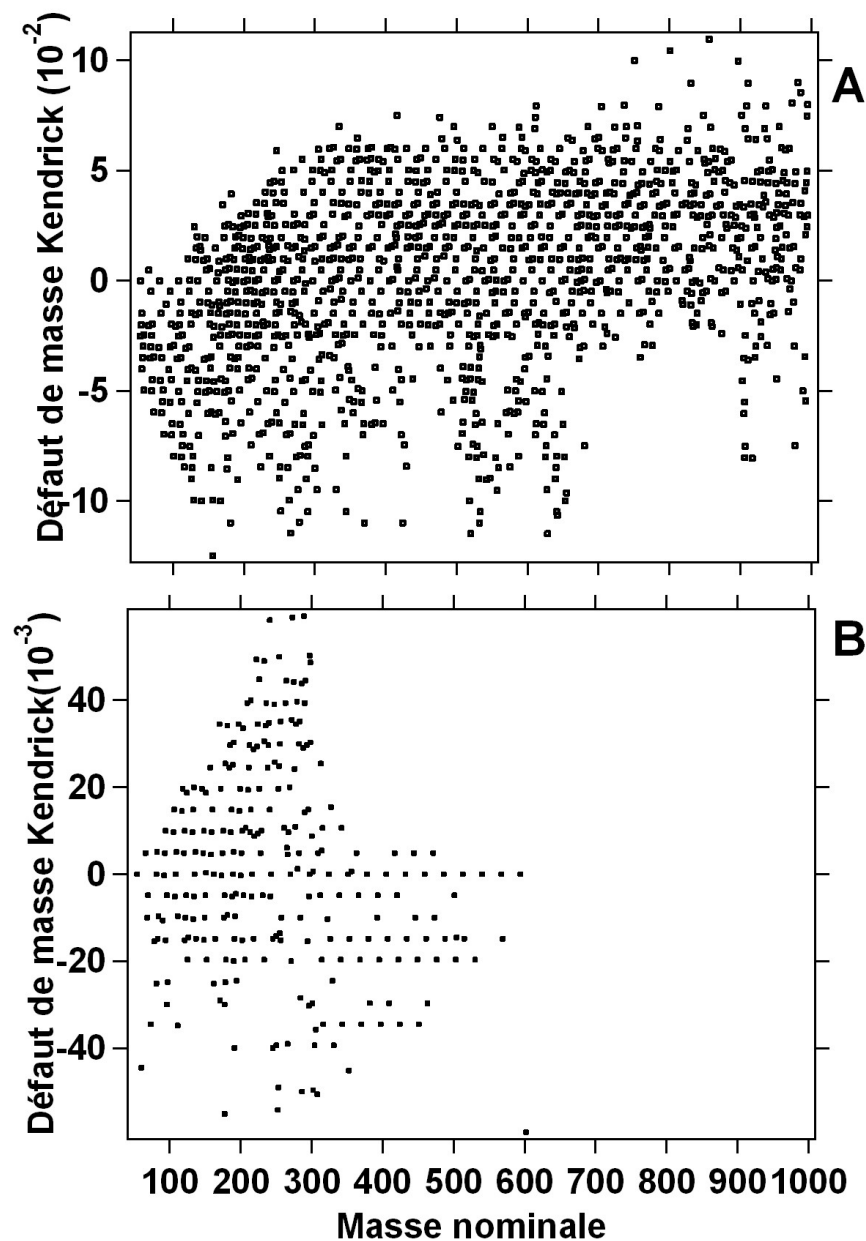


FIGURE 3.11 – Diagramme des défauts de masse Kendrick normalisés à HCN pour les ions positifs en A et les ions négatifs en B.

Cette technique de spectrométrie de masse en tandem a été utilisée pour explorer la structure de huit ions du polymère de HCN. Ces ions ont été sélectionnés car leurs intensités étaient suffisamment élevées pour permettre d’avoir des ions fils d’intensité suffisante pour être détectables. Ceci est vrai à l’exception de l’ion $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{N}_8^+$ ($m/z=195$) choisi car l’ion de plus forte intensité dans cette famille était trop bas en masse ($m/z=60$) pour que les ions fils soient détectables avec l’Orbitrap (limite inférieure en masse : $m/z=50$).

La Figure 3.12 présente les résultats de ces expériences de MS/HRMS pour les huit ions. La première observation est que pour les ions $\text{C}_6\text{H}_9\text{N}_6^+$ ($m/z=165$), $\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_7^+$ ($m/z=178$), $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{N}_8^+$ ($m/z=192$), $\text{C}_8\text{H}_9\text{N}_8^+$ ($m/z=217$), $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{N}_9^+$ ($m/z=244$) et $\text{C}_9\text{H}_{13}\text{N}_{10}^+$ ($m/z=261$) le fragment majoritairement perdu est NH_3 alors qu'il s'agit de HCN pour l'ion $\text{C}_4\text{H}_5\text{N}_4^+$ ($m/z=109$). Ces résultats sont repris dans le Tableau 3.4. Ceci démontre clairement que les amines sont présentes en proportion non négligeable dans le polymère. Cette observation est en accord avec les résultats de spectroscopie infrarouge. Les conditions de formation de polymères de HCN étudiés ici, peuvent laisser penser que de l'ammoniac a pu rester piégé dans le polymère. Celui-ci aurait par la suite permis de ioniser les molécules, non pas par portonation, mais par adduits de NH_4^+ . Néanmoins ce mécanisme ne peut pas être évoqué pour plusieurs raisons. Tout d'abord, la grande diversité de spéciations des amines observées dans les spectres infrarouge ne sont pas compatible avec la présence de ces fonctions uniquement sous la forme d'ammonium piégé. De plus, tous les volatils ont été enlevés du milieu réactionnel avant la collecte des polymères par un pompage poussé.

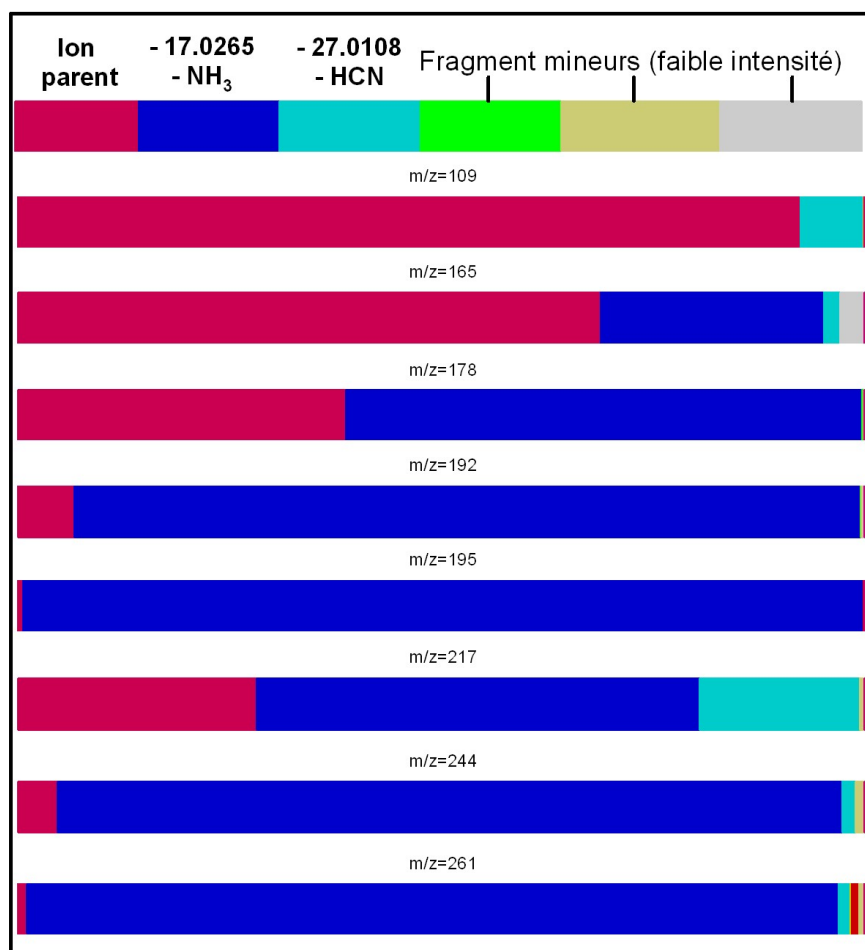


FIGURE 3.12 – MSMS de quelques ions.

Ion parent (masse exacte)	Formule	Δppm	Famille	x	Fragment majoritaire
$m/z=109.0506$	$\text{C}_4\text{H}_5\text{N}_4^+$	-2.6	$(\text{HCN})_x$	4	HCN
$m/z=165.0882$	$\text{C}_6\text{H}_9\text{N}_6^+$	-0.58	$(\text{HCN})_x\text{H}_2$	6	NH_3
$m/z=178.0833$	$\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_7^+$	-1.2	$(\text{HCN})_x\text{NH}$	6	NH_3
$m/z=192.0989$	$\text{C}_7\text{H}_{10}\text{N}_7^+$	-1.4	$(\text{HCN})_x\text{H}_2$	7	NH_3
$m/z=195.1096$	$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{N}_8^+$	-2.7	$(\text{HCN})_x\text{N}_2\text{H}_4$	6	NH_3
$m/z=217.0944$	$\text{C}_8\text{H}_9\text{N}_8^+$	-2.7	$(\text{HCN})_x$	8	NH_3 et HCN
$m/z=244.1055$	$\text{C}_9\text{H}_{10}\text{N}_9^+$	+0.35	$(\text{HCN})_x$	9	NH_3
$m/z=261.1320$	$\text{C}_9\text{H}_{13}\text{N}_{10}^+$	+1.3	$(\text{HCN})_x\text{NH}_3$	9	NH_3

TABLE 3.4 – Résultats de la mesure de MS/HRMS sur les huit ions sélectionnés, leur formule brute, la précision de la mesure, la famille et le fragment majoritaire.

Cependant une observation montre une certaine complexité dans l'évolution structurale des familles. En effet, les ions aux masses : $m/z = 109$, 217 et 244 appartiennent tous à la même famille, $(\text{HCN})_x$ avec $x = 4$, 8 et 9, respectivement. Ils présentent néanmoins des motifs de fragmentation très différents. Ceci démontre donc qu'une polymérisation linéaire simple n'est pas applicable aux polymères de HCN mais que de la réorganisation structurale intervient lors du processus de polymérisation.

Ceci est en bon accord avec les résultats de Minard et al. (1998) qui montrent l'existence de cycles hétéroaromatiques azotés dans les polymères de HCN qu'ils produisent et qui ne sont pas formés par de simples additions de monomères. Ce résultat est aussi cohérent avec le travail de Matthews and Minard (2008) qui propose un chemin de synthèse de cycles durant la polymérisation. De plus, l'ion $\text{C}_4\text{H}_5\text{N}_4^+$ ($m/z=109$) présente une très faible fragmentation (grande intensité du parent après collision), ce qui est cohérent avec la possible existence d'une structure aromatique, du fait de sa résistance à la dissociation collisionnelle.

Pour explorer plus avant la structure des polymères de HCN, il est nécessaire de mieux comprendre comment les différentes fonctionnalités chimiques répondent à la dissociation collisionnelle. Pour cela, des molécules standards, de compositions et structures connues, ont été utilisées. Les spectres de MS/HRMS des molécules standards ont été acquis et comparés aux spectres de MS/MS des molécules du polymère de HCN.

L'ion $\text{C}_4\text{H}_5\text{N}_4^+$ ($m/z=109$) est d'un intérêt particulier car il a été proposé dans des études précédentes (Minard et al. (1998)) comme un intermédiaire lors de la polymérisation et est supposé être formé de façon irréversible (Mamajanov and Herzfeld (2009)). Autrement dit, le diaminomalonitrile, si formé durant la polymérisation, devrait toujours être visible dans le polymère final.

La Figure 3.13 montre le motif de fragmentation de l'ion à $m/z=109$ du polymère de HCN en **A** et ceux de trois molécules standards de même formule brute $C_4H_4N_4$, le diaminomaléonitrile (DAMN) en **B**, le 4(5)-Amino-1H-imidazole-5(4)-carbonitrile et le 3-Amino-4-cyanopyrazole en **C**. Cette figure montre que les isomères de la(les) molécule(s) de formule brute $C_4H_4N_4$, présentes dans le polymère ne sont pas les standards précédents, ou au moins que ceux-ci ne sont pas présents en quantité importante, car leurs motifs de fragmentation sont très différents de celui de l'ion du polymère de HCN.

Le faible taux de fragmentation de l'ion du polymère est cohérent avec la présence d'une structure aromatique. En effet lors de l'étude des standards, ceux présentant un cycle aromatique avaient une efficacité de fragmentation très faible. Un inconvénient majeur de la méthode MS/MS est que le polymère de HCN n'est probablement pas pur d'un point de vue isomérisation. La signature de fragmentation observée alors est donc très probablement le résultat de la fragmentation de plusieurs isomères différents. Pour le moment, nous pouvons seulement conclure que le DAMN n'est pas l'isomère majoritaire à la masse $m/z=109$ dans le polymère de HCN étudié ici.

Malgré la difficulté liée à l'utilisation de la MS/HRMS dans les mélanges complexes, un procédé de MS/HRMS itératif sur une même masse de départ permet de révéler la structure d'une molécule par pertes successives des fonctionnalités chimiques qui constituent le squelette moléculaire. Dans cet objectif, une MS/HRMS itérative a été effectuée sur l'ion $m/z=244$ de formule brute $C_9H_{10}N_9^+$ appartenant à la famille $(HCN)_x$. La succession des pertes de masse est montrée en Figure 3.14.

Le premier ion parent sélectionné est $C_9H_{10}N_9^+$, le pic le plus intense du spectre. Le fort taux de fragmentation est cohérent avec une structure de chaîne allongée, et le fragment principal est NH_3 qui est consistant avec des fonctions terminatives de type amine. L'ion fils ainsi formé $C_9H_7N_8^+$ à $m/z=227$ ($C_9H_7N_8^+ = C_9H_{10}N_9^+ - NH_3$) est sélectionné pour devenir le nouvel ion "père" et va être soumis à la dissociation collisionnelle.

Cet ion a un taux de fragmentation très inférieur au précédent et le fragment majeur est HCN. Pour les deux ions suivants, $m/z=200$ ($C_8H_6N_7^+ = C_9H_7N_8^+ - HCN$) et $m/z=173$ ($C_7H_6N_6^+ = C_8H_7N_7^+ - HCN$), le seul fragment à être perdu est HCN. Le squelette moléculaire semble être constitué de monomères de HCN.

Cette expérience de MS/HRMS itérative a été interrompue du fait du signal trop faible lors de la tentative de dissociation de l'ion $C_6H_5N_5^+$ ($m/z=146$). Les conclusions de cette expérience sont que les molécules du polymère de HCN ont un squelette composé de monomères de HCN.

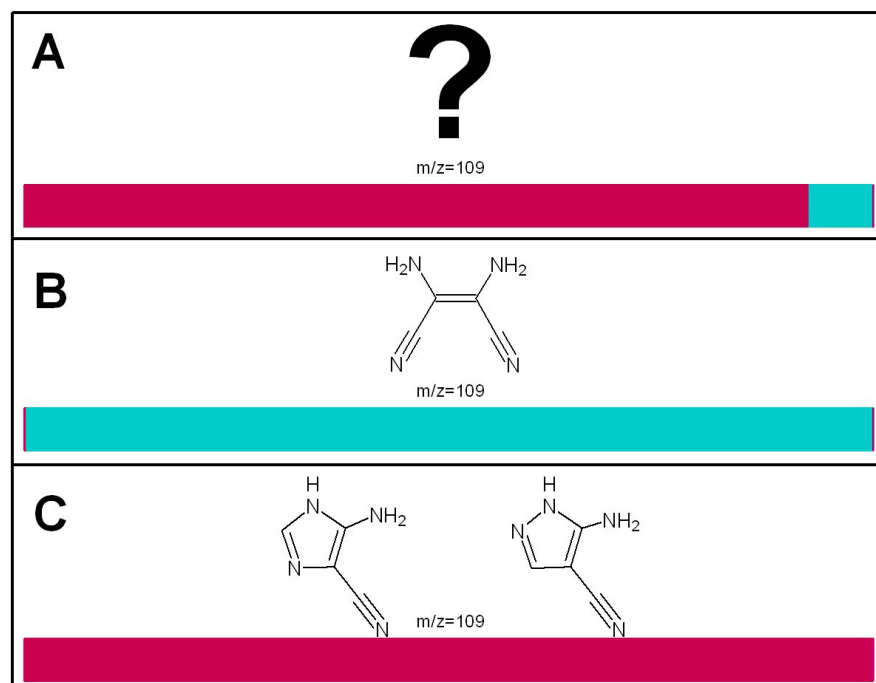


FIGURE 3.13 – MSMS de la masse 109 en A pour le polymère de HCN étudié ici en B pour le diaminomaléonitrile (DAMN) et en C pour le 4(5)-Amino-1H-imidazole-5(4)-carbonitrile et le 3-Amino-4-cyanopyrazole, c'est à dire toir isomère de même formule brute mais de structures différentes.

Une réorganisation peut alors avoir lieu pour former des cycles aromatiques même à faible masse ($C_4H_5N_4^+$: $m/z=109$). De plus, ces cycles aromatiques peuvent être liés à des chaînes de longueur variable possédant des fonctions terminatives de type amine.

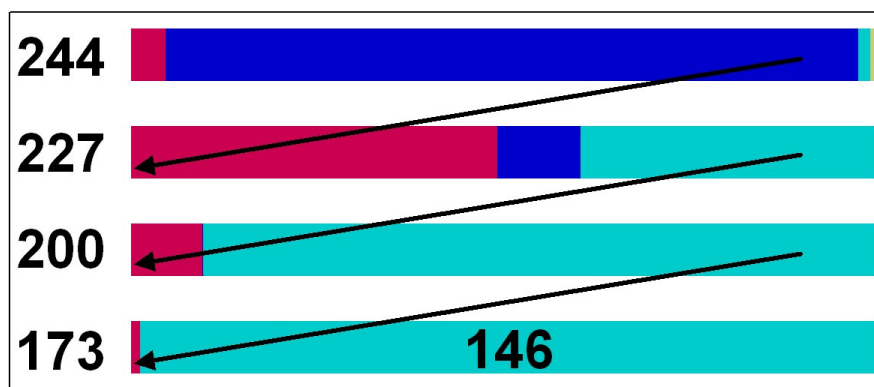


FIGURE 3.14 – MSMS successives de la masse 244.

Un dernier argument structural est fourni par l'étude d'un indice hybride, présenté en Figure 3.15, calculé à partir des formules brutes. Cet indice qui vaut $\text{DBE}/(\text{C}+\text{N})$ soit le "double bond equivalent", c'est-à-dire un indice qui donne le nombre de doubles liaisons et de cycles dans la structure de la molécule à partir de sa formule brute, divisé par le nombre d'atomes lourds (C+N) dans la molécule. Pour la majorité des ions du polymère de HCN, cet indice est compris entre 0.5 et 1. Ceci signifie que les molécules sont hautement insaturées et que cette insaturation est portée par des chaînes conjuguées comme des imines (ou polyimines) mais également par des cycles aromatiques, ou hétéroaromatiques.

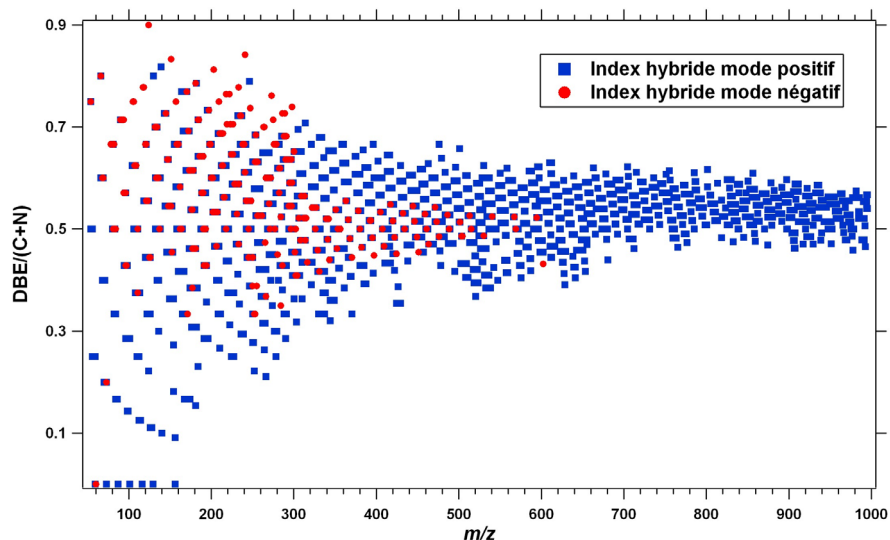


FIGURE 3.15 – Distribution de l'indice hybride = $\text{DBE}/(\text{C}+\text{N})$ pour toutes les molécules ionisées positivement (carrés bleus) et négativement (cercles rouges).

Bien que permettant une caractérisation assez poussée du polymère de HCN, certaines informations échappent encore à la spectrométrie de masse à haute résolution. Il s'agit notamment de l'isomérisie des ions dont les formules brutes ont été déduites des spectres à haute résolution. Pour cela des techniques de séparation isomérique comme la chromatographie en phase liquide ou la mobilité ionique peuvent être envisagées.

5 Conclusion

La spectrométrie de masse à haute résolution est une technique très adaptée à l'étude de matériaux organiques complexes et en particulier des polymères de HCN. Cette technique donne des résultats en bon accord avec les études précédentes en RMN ou en GCMS après dérivatisation par le TMAH. Cette technique est également d'un fort intérêt dans la description des distributions en masse des molécules et aussi pour leur attribuer une formule brute, permettant d'en déduire l'organisation. Les molécules du polymère de HCN étudié sont donc organisées

en famille sur la base d'un nombre variable d'unités de HCN auxquelles s'ajoutent différents motifs. Cette organisation ne permet pas de tirer de conclusion sur la structure des molécules mais met en évidence de façon claire que la croissance des molécules du polymère se fait via HCN, et non pas via son trimère ou son tétramère.

La spectrométrie de masse en tandem nous permet, en plus de la description d'un point de vue composition, de tirer quelques informations structurales sur les molécules du polymère de HCN et ainsi d'obtenir une meilleure caractérisation du matériau, par exemple en permettant d'éliminer certaines structures de la liste des possibles. Il a donc été mis en évidence la probable présence de structures (hétéro)aromatiques au sein du polymère. De plus, certaines structures ont été écartées de la liste de molécules probablement présentes comme le diaminomaléonitrile par exemple et les autres isomères de la même masse dont les spectres de fragmentation ont été acquis.

De plus, les spectres de fragmentation acquis lors de ce travail sont en accord avec les spectres infrarouges décrits en début de chapitre. En effet, ces spectres montrent des signatures importantes de fonctions amines, qui sont également observées comme étant des fonctions répandues dans les molécules du polymère grâce aux mesures en MS/MS.

C'est la première fois que la spectrométrie de masse à haute résolution est utilisée de façon approfondie pour explorer la composition et la structure d'un polymère de HCN. Ce genre d'étude, au-delà de la pure caractérisation d'un matériau, permet également d'apporter des contraintes lors de l'analyse de données de spectrométrie de masse à basse résolution provenant d'instruments spatiaux en fonctionnement (prédiction du comportement de matériaux organiques complexes) et/ou pour le développement de futurs instruments (démonstration de la nécessité de la haute résolution pour ce genre de matériaux).

L'étude des polymères de HCN, en préambule aux expériences de thermodégradation (chapitre 4), a donc permis d'obtenir une meilleure compréhension de la structure, la composition et la diversité moléculaire de matériaux modèles tels que les polymères de HCN. Cette phase du travail est importante car la relative limitation des connaissances des matériaux modèle est le talon d'Achille des expériences de dégradation thermique.

Il a donc été montré que les polymères de HCN possèdent des spéciations très spécifiques de certaines fonctions, les amines notamment. Il a aussi été observé que la diversité tant en termes de spéciation chimique qu'en termes de diversité moléculaire est plus faible dans les polymères de HCN que dans les tholins.

Chapitre 4

Thermodégradation de tholins

Les différentes classes de cosmomatériaux, contiennent de la matière organique complexe, présentant une structure polyaromatique (Bonal et al., 2006; Brunetto et al., 2011; Rotundi and Rietmeijer, 2008). Cependant, les abondances en azote mesurées dans les chondrites carbonées sont jusqu'à 10 fois plus faibles que dans le cas des IDPs et de certaines phases organiques des particules Stardust (Alexander et al. (2007), Floss et al. (2010)). La question de la composition du précurseur, à l'origine de cette matière, est donc posée.

Dans le but de tester l'hypothèse selon laquelle toutes les phases organiques des chondrites et des poussières interplanétaires posséderaient un précurseur commun riche en azote, une série de simulations expérimentales a été mise en œuvre. Des matériaux modèles riches en azote et produits en laboratoire ont été dégradés thermiquement et les résidus de ces dégradations ont été analysés par une approche multi-analytique, permettant de suivre l'abondance, la spéciation de l'azote ainsi que l'évolution du squelette carboné. Celle-ci nous a permis de déterminer les différents paramètres physico-chimiques de ces résidus, et de les comparer avec ceux de la matière organique naturelle, issue des cosmomatériaux (IOM, IDPs, UCAMMs et particules Stardust).

Les analyses élémentaires nous ont permis de suivre l'évolution du contenu en azote de nos résidus de dégradation. En effet, l'analyse élémentaire permet de quantifier les proportions massiques des différents atomes présents dans les résidus de chauffe, dans notre cas le carbone, l'azote et l'hydrogène en pourcentages massiques décroissants dans les tholins de départ. La perte d'azote liée à l'épisode de stress thermique est un paramètre important, car les abondances de cet élément dans les différents matériaux organiques macromoléculaires extraterrestres présentent une variabilité très importante (Alexander et al., 2007; Aleon et al., 2003; Floss et al., 2010). Ces phases organiques naturelles ont été analysées en utilisant la spectrométrie de masse des ions secondaires (Aleon et al., 2003) ou les électrons Auger (Floss et al., 2010), mais ces techniques sont moins précises, du moins pour la SIMS qui est d'avantage pas conçue pour me-

surer des compositions isotopiques. De plus, il faut avoir accès à ces instruments et les temps d'acquisition sont longs, sans compter le temps de passage de standards. La technique de l'analyse élémentaire "classique" a donc été utilisée du fait de la meilleure précision de mesure et pour la facilité d'accès.

En plus du contenu en azote, la spéciation de cet élément, c'est-à-dire le type de fonctionnalités chimiques dans lesquelles il est impliqué, est importante. En effet, l'évolution des signatures des fonctions azotées par rapport aux signatures des autres fonctions, notamment les alkyles, qui sont très marquées dans les IOM (Orthous-Daunay (2011) et Gardinier et al. (2000)), les IDPs (Brunetto et al. (2011), Flynn et al. (2003) et Keller et al. (2004)) et éventuellement les particules Stardust (Rotundi and Rietmeijer (2008) et Sandford et al. (2006)) ainsi que certaines micrométéorites antarctiques très riches en matière carbonée (Dobrica (2010) et Dobrica et al. (2011)), va nous permettre de mettre en perspective les résidus de nos expériences de dégradations thermiques avec ces matériaux naturels. Cette technique non destructive permet d'obtenir en un seul spectre la spéciation de tous les éléments chimiques présents dans le matériau, dans notre cas le carbone, l'hydrogène et l'azote. De plus, cet instrument est disponible dans notre laboratoire permettant un accès facile et rapide.

Enfin les résidus de thermodégradation vont aussi être caractérisés d'un point de vue structural. Les cosmomatériaux décrits dans le présent chapitre et au chapitre 1 présentent tous les deux bandes Raman caractéristiques des matériaux carbonés polyaromatiques (Ferrari and Robertson (2000)). Il s'agit des bandes D et G situées respectivement à $\sim 1350\text{cm}^{-1}$ et $\sim 1560\text{cm}^{-1}$ dans les spectres Raman. Cette technique de diffusion inélastique de photons va sonder la partie carbonée hybridée de type sp^2 , la bande G correspondant aux déformations des chaînes conjuguées et des domaines polyaromatiques, et la bande D sondant elle seulement les domaines polyaromatiques et les défauts qui y sont présents (Ferrari and Robertson (2000), Quirico et al. (2005), Bonal et al. (2007) et Bonal et al. (2006)). Cette technique a été utilisée car c'est la seule à permettre l'obtention d'informations structurales sans destruction, *a priori*, de l'échantillon. De plus, l'utilisation de plusieurs longueurs d'onde permet d'obtenir des informations structurales à plusieurs échelles, en allant sonder différentes portions du squelette polyaromatique avec différents longueurs d'onde d'excitatrice.

Les expériences présentées ici ont également été menées sur les polymères de HCN, dont une description a été faite dans le chapitre précédent. Cependant les résultats de ces expériences ne seront pas présentés ici, toute l'analyse des données et l'ensemble des techniques de caractérisation n'ayant pas pu être mises en œuvre.

1 Les échantillons de tholins

Les tholins sont des matériaux azotés produits dans un plasma froid de diazote et de méthane. Ils ont été initialement produits pour étudier les aérosols de l'atmosphère de Titan, la plus grande lune de Saturne (Khare and Sagan (1979)). Les tholins utilisés au cours de ce travail ont été produits dans un "dusty plasma" généré par des décharges électriques dans un mélange gazeux contenant 90% de N_2 et 10% de CH_4 et ont été dénommés SA90 dans Quirico et al. (2008). Ils ont été produits au LATMOS par le réacteur PAMPRE (Szopa et al. (2006)). Ce réacteur a ceci de particulier qu'à l'inverse des autres réacteurs, il ne produit pas des tholins déposés sur une paroi mais maintenus en lévitation électrostatique dans le plasma avant d'être récoltés. En effet la conception de ce réacteur fait appel à deux électrodes planes qui, placées l'une en face de l'autre maintiennent les tholins en suspension dans le plasma jusqu'à ce que la masse de ces aérosols soit supérieure aux forces électrostatiques. Ils ne sont alors plus maintenus dans le plasma et les tholins viennent se déposer sur une paroi en verre qui entoure les électrodes.

Les tholins, bien que destinés à un tout autre usage (étude des aérosols de l'atmosphère de Titan), ont été choisis comme matériau modèle du fait de leur disponibilité en termes de quantité, mais aussi du fait de l'excellente reproductibilité du protocole de synthèse. De plus, leur richesse en azote, de l'ordre de 29 % en masse, est comparable aux zones très enrichies en azote observées dans les IDPs stratosphériques (Aleon et al. (2003) et Floss et al. (2010)). Enfin des matériaux polymériques contenant H, C et N sont suspectés d'être présents dans les environnements cométaires, notamment pour expliquer le phénomène des sources distribuées. Celles-ci impliquent l'existence d'une matière organique solide expulsée du noyau lors de l'activité cométaire et qui se photo ou thermodégrade dans la cavité solaire (zone sous influence du Soleil), produisant le radical CN^\bullet (Cottin and Fray (2008)).

Les tholins SA90 sont de petites sphérules organiques d'un diamètre moyen de 600 à 800 nm avec une distribution gaussienne autour de cette valeur (Szopa et al. (2006) et Carrasco et al. (2009)), les plus grandes ayant une taille de 2500 nm. Ils comportent une fraction soluble, 35% en masse et une fraction insoluble (Carrasco et al. (2009)). Ils sont riches en azote, 29wt% et présentent une diversité moléculaire importante intensivement étudiée par spectrométrie de masse (Carrasco et al. (2009), Pernot et al. (2009), Hörst (2011), Somogyi et al. (2005), Sarker et al. (2003)) et spectroscopie infrarouge (Quirico et al. (2008) et Carrasco et al. (2009) par exemple).

Les tholins présentent également une diversité de fonctionnalités chimiques, qui se traduit sur le spectre infrarouge du tholin initial en Figure 4.1. Ces fonctions chimiques ont été décrites précédemment dans Carrasco et al. (2009), Quirico et al. (2008), Imanaka et al. (2004) et Mutsukura and Akita (1999). Sur ce spectre, quatre régions d'intérêt ont été définies. La région I entre 3000 et 3700cm^{-1} correspond aux signatures d'étirement des fonctions azotées de type

	Région 1	Région 2	Région 3	Région 4
Amines str (NH ₂ , NH)	3000-3600cm ⁻¹			
Alkyles str (CH ₃ , CH ₂ , CH)		2800-3000cm ⁻¹		
Nitriles str (CN, NC ?)			2000-2300cm ⁻¹	
Hétéroaromatique, C=N				1600-1700cm ⁻¹
Alkyles bend (CH ₃ , CH ₂)				1380 et 1450cm ⁻¹
Amines bend (NH ₂ , NH)				1500-1650cm ⁻¹

TABLE 4.1 – Table des signatures IR observées dans les tholins SA90 et leurs fractions soluble et insoluble. Les régions font référence aux régions définies sur le spectre en Figure 4.1.

amines (NH₂ et NH), elle contient aussi la contribution de l'eau adsorbée en surface de nos échantillons vers 3600cm⁻¹. Celle-ci a été retirée par un chauffage léger (50 à 100°C) sous un vide secondaire, de l'ordre de 10⁻⁷ mbar. La région II entre 2700 et 3000cm⁻¹ correspond aux étirements des fonctions méthyles, méthylènes et méthynes (CH₃, CH₂ et CH). La région III entre 2000 et 2400cm⁻¹, contient les signatures d'étirement des fonctions azotées de type nitriles (-CN triplement liés) et peut-être isonitriles (-NC triplement liés) (Liu et al. (1997), Mutsukura and Akita (1999) et Imanaka et al. (2004)). Enfin la région IV, plus complexe, entre 900 et 1900cm⁻¹, correspond aux modes de pliage des alkyles, aux respirations des cycles hétéroaromatiques (Larkin et al. (1999) et Zhang et al. (2001)) et aux étirements des amines. Ces attributions sont résumés en Tableau 4.1.

Au cours de ce travail, des spectres séparés des fractions soluble et insoluble dans le méthanol ont été acquis pour la première fois (Figure 4.1). Le protocole de préparation des fractions soluble et insoluble est le même que pour la préparation des échantillons pour l'analyse par Orbitrap. Ces spectres présentent les mêmes signatures des différentes fonctionnalités chimiques que le tholin initial. Cependant, les intensités des bandes d'absorption des alkyles sont plus grandes dans la fraction soluble que dans le tholin brut. Cette augmentation est accompagnée d'une diminution de ces mêmes signatures dans la fraction insoluble, ce qui signifie que les chaînes aliphatiques, porteuses de ces fonctions sont plus nombreuses dans la fraction soluble.

Cette observation est corroborée par l'évolution de la bande des nitriles entre le tholin brut et la fraction soluble montrée en Figure 4.2 entre 2000 et 2400cm⁻¹, pour laquelle les signatures de nitriles liés à des chaînes aliphatiques conjuguées ou non sont plus intenses. De même que pour les alkyles, cette augmentation est accompagnée d'une diminution des intensités des modes d'étirement des nitriles aliphatiques/conjugués dans la fraction insoluble (Figure 4.2 et Tableau 4.2).

De plus, la bande à 1600 cm⁻¹ voit sa position changer entre le tholin initial et les fractions soluble et insoluble. En effet, dans ces dernières cette bande présente un décalage vers les plus bas nombres d'onde passant de 1652 à 1635 cm⁻¹ soit une différence de 17 cm⁻¹.

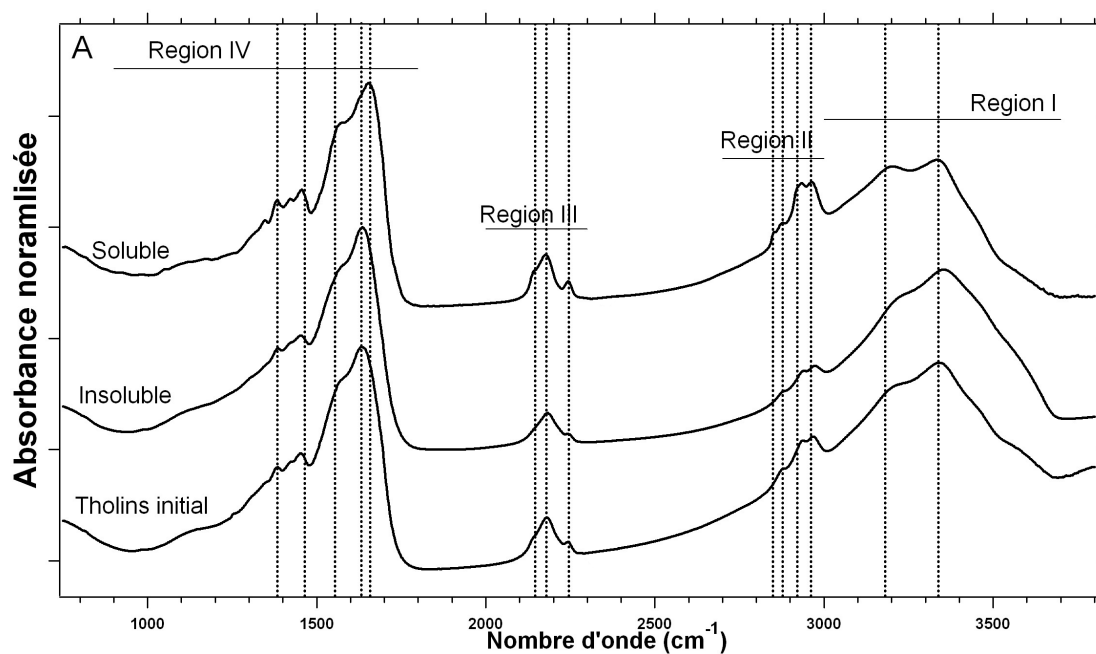


FIGURE 4.1 – Comparaison des spectres infrarouges des fractions soluble et insoluble avec le spectre des tholins SA90 brut.

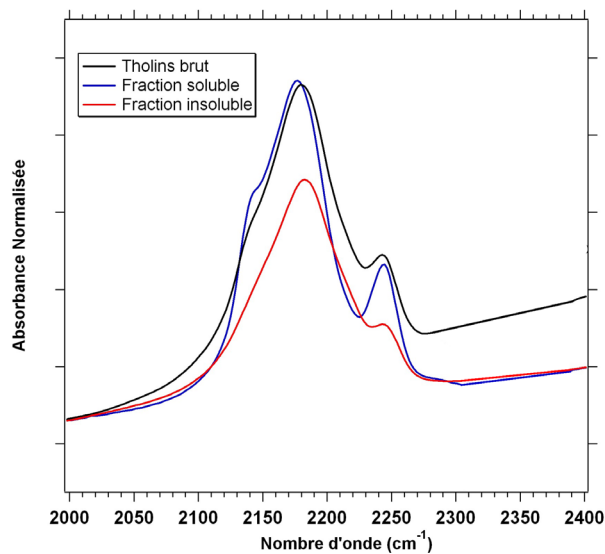


FIGURE 4.2 – Comparaison des spectres infrarouges des fractions soluble et insoluble avec le spectre des tholins SA90 brut dans la région des nitriles. Les spectres sont normalisés à la bande à 1650cm^{-1} .

-CN aliph.	-CN aro.	-CN conj.	-NC aro.	-NC alph./conj.
2247cm ⁻¹	2220cm ⁻¹	2180cm ⁻¹	2150cm ⁻¹	2120cm ⁻¹

TABLE 4.2 – Table des attributions des signatures des nitriles observées dans les tholins SA90 et leurs fractions soluble et insoluble (Carrasco et al. (2009)).

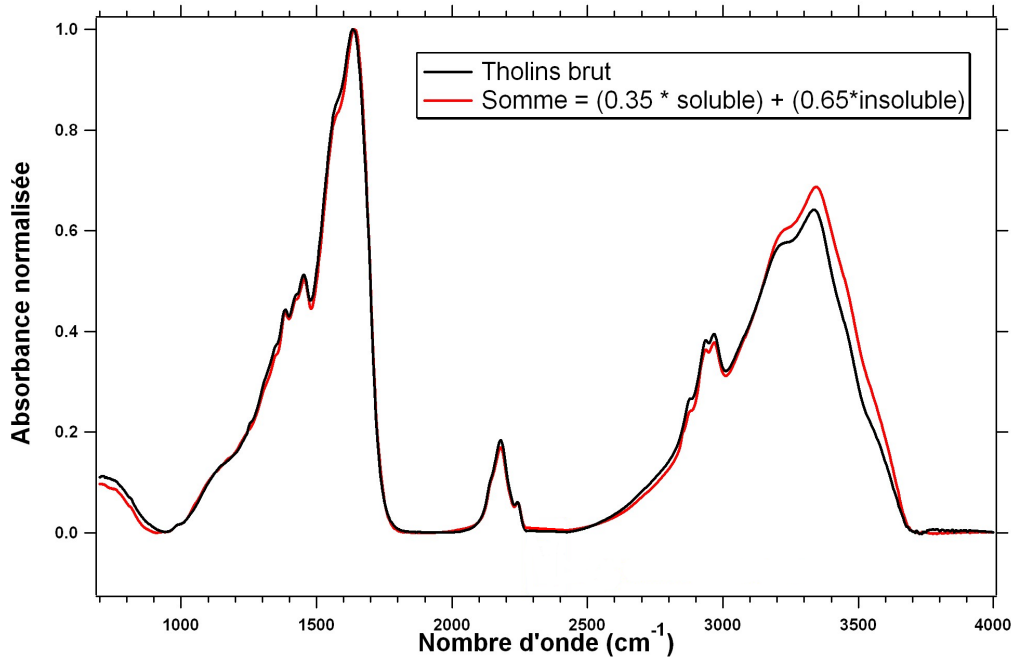


FIGURE 4.3 – Comparaison des spectres infrarouges des tholins SA90 brut et de la somme pondérée des fractions soluble et insoluble.

La complémentarité soluble/insoluble quant aux variations du contenu en aliphatiques est démontré par le fait qu'il est possible de reproduire quasi parfaitement le spectre du tholins brut en faisant la somme pondérée de la fraction soluble et de la fraction insoluble. La pondération se fait par la proportion en soluble déterminée par Carrasco et al. (2009), soit 35% de soluble et 65% d'insoluble. La somme et le spectre du tholin initial sont montrés en Figure 4.3 entre 700 et 4000cm⁻¹.

2 Principe des expériences de thermodégradation

Cette série d'expériences a été menée à l'École Centrale de Paris (ECP) sur les tholins produits au LATMOS. La caractérisation des résidus s'est faite à l'ECP pour les analyses élémentaires, à l'IPAG pour la spectroscopie infrarouge et au laboratoire de géologie de l'ENS Lyon pour la spectroscopie Raman.

Le principe général des expériences de dégradation thermique est le suivant. Le matériau modèle

(tholins SA90) est placé dans un four tubulaire afin d'être soumis à un traitement thermique. Puis les résidus sont récupérés et analysés afin de permettre un suivi de leur contenu en azote, des fonctionnalités chimiques et principalement la spéciation de l'azote ainsi que l'évolution de la structure du squelette polyaromatique du matériau.

Température (°C)	300	500	700	1000
Rampe de température (°/min)	10	10	10	10
Atmosphère	Ar	Ar	Ar	Ar
Flux d'Argon (L/min)	30	30	30	30
Pression d'Argon (bar)	2	2	2	2

TABLE 4.3 – Conditions expérimentales lors des dégradations thermiques.

Quatre températures ont été utilisées, 300, 500, 700 et 1000°C. Le palier de chauffe est d'une heure et la rampe de température de 10°/min. La Figure 4.4 montre l'évolution de la température lors de ces expériences en fonction du temps. La rampe de montée en température est bien maîtrisée, mais la descente est laissée libre. Aucun dispositif de trempe n'était disponible sur notre appareillage expérimental permettant de mieux contrôler l'histoire thermique du matériau (cf chapitre 2). Ces expériences de carbonisation ont été menées sous atmosphère inerte d'argon avec une pression de 2 bars de pression et avec un balayage de 30L/h, afin d'éviter tout effet d'oxydation et de combustion du matériau.

3 Résultats

Cette section contient la description des résultats de la caractérisation des résidus obtenus lors des expériences de thermodégradation.

3.1 Perte de masse

La première observable est la perte de masse liée au chauffage. Celle-ci est assez importante pour les tholins, qui perdent déjà près de 35% en masse dès 300°C et presque 90% de leur masse à 1000°C. La Figure 4.5 montre la perte de masse entre les résidus de chauffe et la masse initiale en fonction de la température. La masse de départ a été normalisée à une masse identique de 15mg pour toutes les simulations. La masse réellement introduite lors de l'expérience ainsi que le pourcentage de perte sont indiqués sur la figure. Cette perte de masse peut être prudemment comparée au fait que les tholins de type SA90 contiennent environ 35% de soluble (cf. discussion physico-chimique).

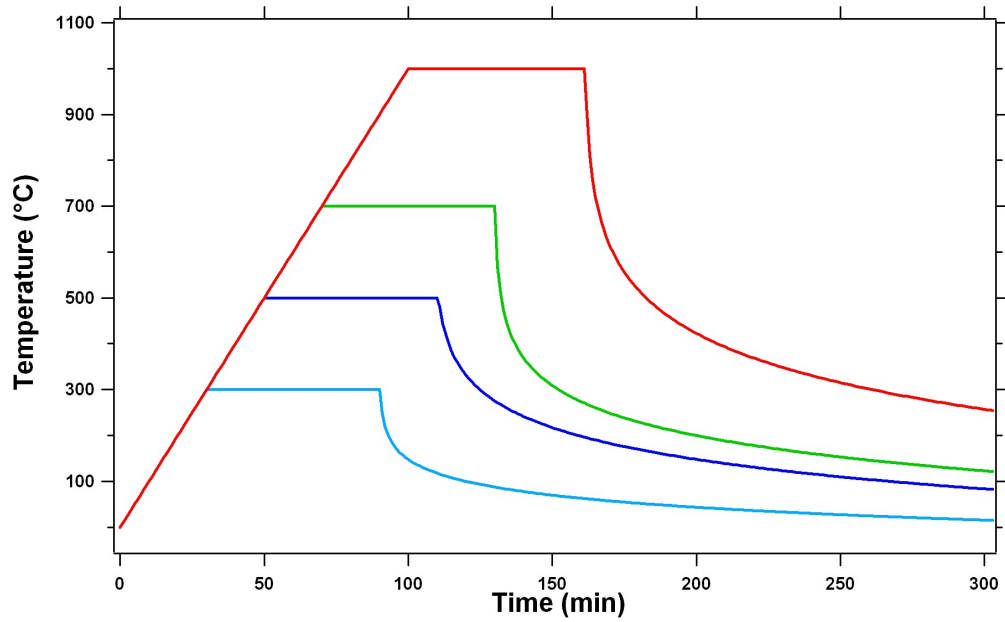


FIGURE 4.4 – Rampes de température utilisées lors des expériences de dégradation thermique. la montée en température s'effectue à une vitesse de l'ordre de 10 à 15°/min. La descente en température n'était pas maîtrisée lors de nos expériences, ce qui explique les profils de décroissance observés. Un dispositif de trempe aurait cependant été utile afin de mieux contrôler l'histoire thermique de nos matériaux.

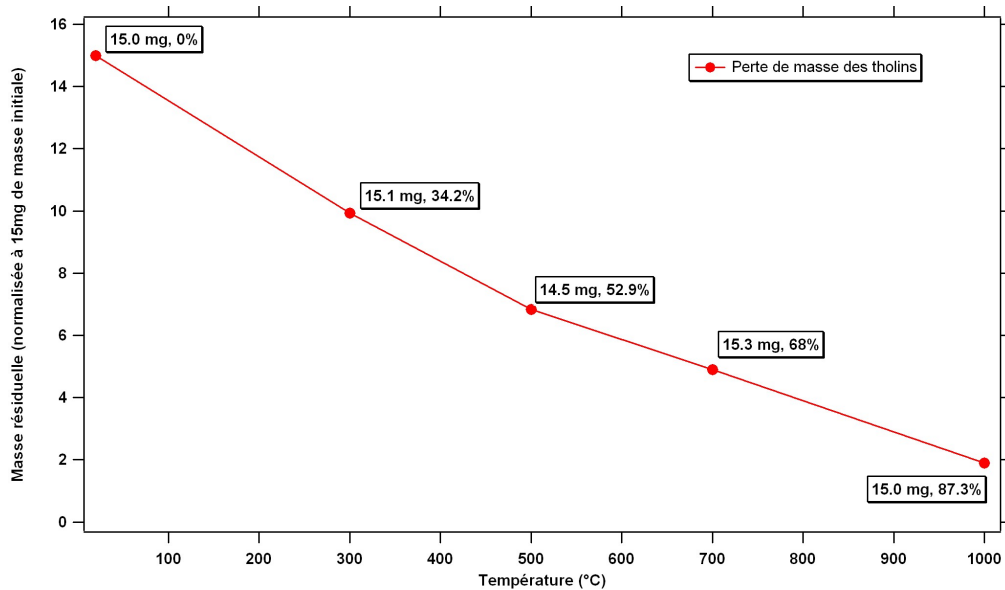


FIGURE 4.5 – Perte de masse des échantillons de tholins en fonction de la température du palier de thermodégradation. Les masses initiales ont toutes été normalisées à une masse identique de 15mg. Les masses initiales réelles ainsi que les pourcentages de perte de masse sont indiqués pour chaque température.

3.2 Analyses élémentaires C, H, N

Les échantillons, résidus des chauffes à 300 et 500°C, en plus du tholin initial, ont été analysés. Les résidus de chauffe à 700°C et 1000°C n'ont pas été analysés du fait de leur trop faibles masses, 4.9 et 1.9 mg respectivement, rendant impossible une analyse élémentaire pour le dernier. Cependant le résidu à 700°C n'a pas été analysé avant l'acquisition des spectres infrarouges et Raman, mais son analyse est envisagée prochainement.

	H/C	N/C
SA90 Quirico et al. 2008	1.43	0.43
SA90 ce travail	1.40	0.42

TABLE 4.4 – Comparaison des rapports élémentaires atomiques H/C et N/C entre l'étude publiée par Quirico et al 2008 et celle réalisée lors de ce travail. Le bon accord trouvé entre les deux démontre, outre la reproductibilité du processus de synthèse des tholins, la bonne qualité des analyses élémentaires présentées ici.

Une analyse élémentaire de tholins type SA90 avait déjà été publiée dans Quirico et al. (2008). La comparaison de cette analyse avec celle obtenue sur les tholins initiaux produits pour cette série d'expériences (Tableau 4.4) montre un très bon accord entre les deux. Ceci, au-delà de démontrer la très grande reproductibilité des tholins de PAMPRE, même à 4 ans d'intervalle, nous permet de mettre en évidence la qualité de la calibration faite grâce au standard et démontre ainsi la qualité des analyses présentées ici.

Les résultats de l'analyse élémentaire montrent une diminution du pourcentage atomique d'hydrogène et d'azote avec l'augmentation de la température de chauffe, elle-même corrélée avec une forte augmentation de la teneur en carbone. La Figure 4.6 présente l'évolution de ces rapports atomiques en fonction de la température. Les rapports atomiques issus de Quirico et al. (2008) sont également indiqués. Les rapports élémentaires H/C et N/C diminuent donc respectivement, ce qui démontre l'expulsion des hétéroatomes principalement d'hydrogène et dans une moindre mesure de l'azote (le pourcentage massique d'azote diminuant très peu), et le relatif enrichissement progressif du matériau en carbone. La Figure 4.7 présente cette évolution du rapport H/C en fonction du rapport N/C. Pour comparaison, les rapports H/C et N/C de Quirico et al. (2008) sont également indiqués.

3.3 Micro-spectroscopie infrarouge

Les spectres infrarouges ont été acquis sur des grains de résidus écrasés entre deux fenêtres en diamant. Une des deux fenêtres supportant l'échantillon a ensuite été placée dans la cellule environnementale décrite au chapitre 2 pour s'affranchir de l'eau adsorbée.

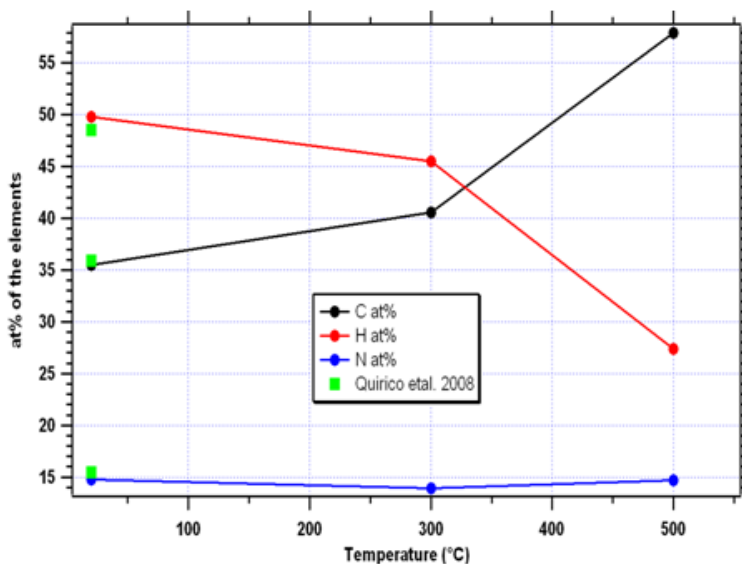


FIGURE 4.6 – Évolution des pourcentages atomiques du carbone, de l'azote et de l'hydrogène dans les résidus de chauffe des tholins. L'expulsion des hétéroatomes est un mécanisme classique de la carbonisation, premier stade de l'évolution des matériaux carbonés lors de stress thermiques.

La Figure 4.8 montre l'évolution des spectres infrarouges des résidus de chauffe par rapport au spectre du tholins initial entre 750 et 4000cm^{-1} . Sur les spectres du tholins initial et des résidus à 300 et 500 sont visibles les signatures des fonctionnalités chimiques décrites précédemment (Tableau 4.1).

La région I, correspondant aux amines, montre la diminution progressive de la bande de ces fonctions jusqu'à 500°C et leur disparition entre 500 et 700°C (Figure 4.8).

Dans la région II, les alkyles sont progressivement dégradés, et disparaissent entre 300 et 500°C . La Figure 4.9 montre un zoom sur la zone des alkyles entre 2600 et 3150cm^{-1} .

Une diminution de l'intensité maximale de cette bande est observée entre le tholins initial et 300°C . Au-delà, il n'y a plus aucune signature de ces fonctions. La diminution d'intensité est accompagnée d'une évolution de la bande avec une augmentation relative des composantes associées aux méthyles (CH_3) par rapport aux méthylènes (CH_2). La Figure 4.10 montre les ajustements des spectres du tholins initial en A et du résidu à 300°C en B. On voit l'augmentation des gaussiennes des méthyles par rapport aux méthylènes entre 2600 et 3150cm^{-1} . Cette variation est quantifiée par l'évolution des rapports des absorptions intégrées des gaussiennes d'ajustement des méthyles ou des méthylènes (Tableau 2.1 et Figure 4.10) par rapport à l'absorption intégrée de toutes les gaussiennes d'ajustement de la bande des alkyles. Les méthyles sont plus nombreux dans le résidu à 300°C que dans le tholin initial. Le rapport $A_{\text{CH}_3}/A_{\text{Sat}} = 0.5184$ à 300°C et 0.5040 à l'état initial. Le rapport $A_{\text{CH}_2}/A_{\text{Sat}} = 0.2819$ à 300°C et 0.3261 à l'état initial.

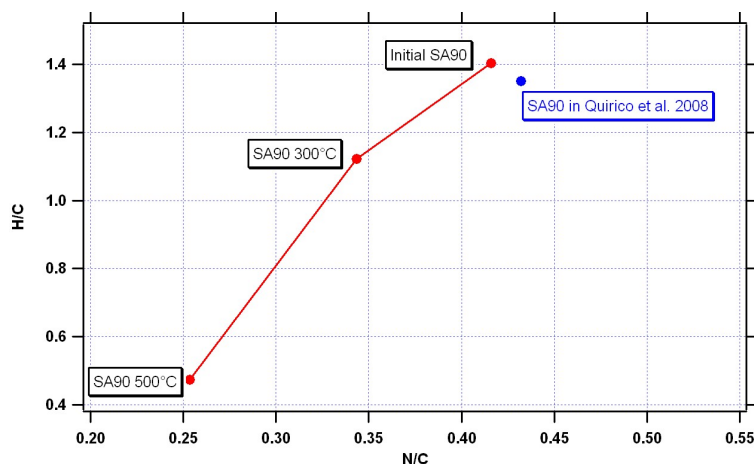


FIGURE 4.7 – Évolution des rapports élémentaires N/C et H/C pour le tholins initial et les résidus de chauffe. Le rapport H/C diminue drastiquement, alors que la teneur en azote reste relativement élevée.

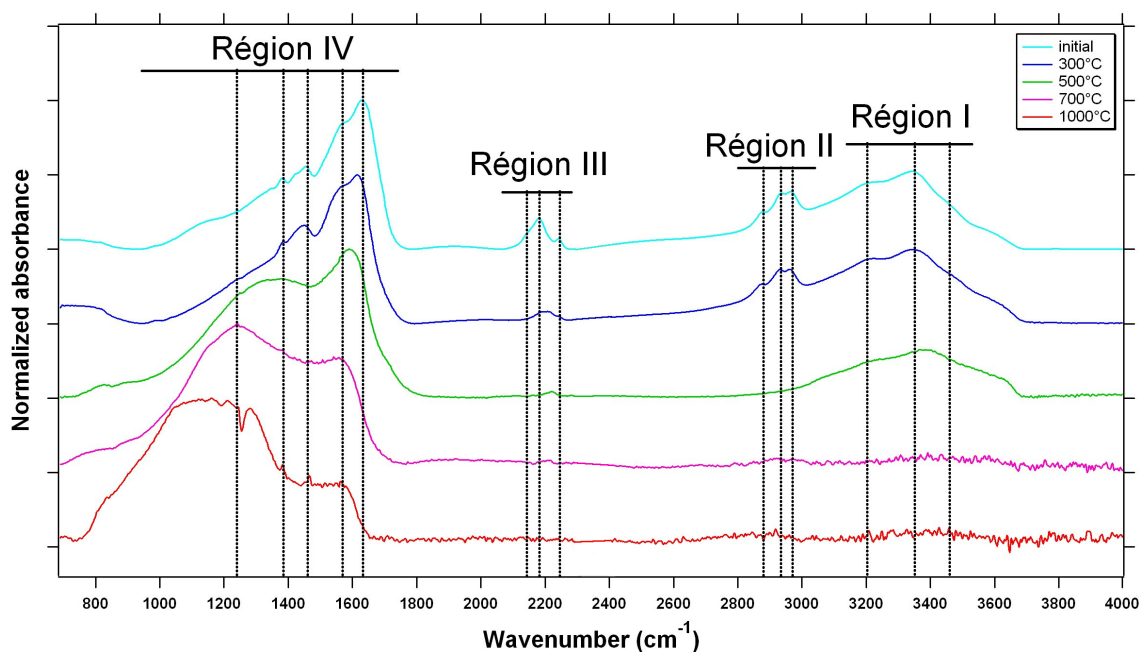


FIGURE 4.8 – Évolution des signatures infrarouges des résidus de chauffe par rapport au spectre du tholins SA90 initial. La disparition des signatures des alkyles est observée avant la perte des fonctions azotées de type amine. Les spectres ont été normalisés à la bande à 1600 cm^{-1} , sauf le spectre du résidu à 1000°C qui a été normalisé à son absorbance maximale.

La région III correspondant aux nitriles montre également une évolution. Elle est détaillée en Figure 4.11 qui montre les ajustements des bandes des nitriles entre 1850 et 2500 cm^{-1} pour le tholin initial en A, les résidus de chauffe à 300 et 500°C en B et C respectivement. La dégradation des nitriles, outre la diminution de l'absorbance maximale de la bande, passe également par une

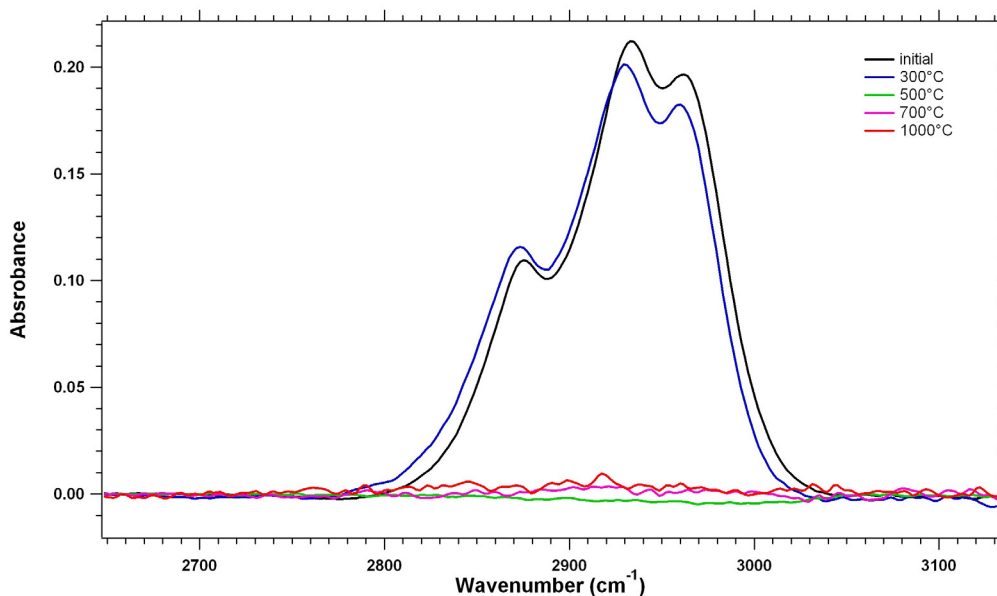


FIGURE 4.9 – Évolution des spectres infrarouges dans la région des alkyles entre le tholins de départ et les résidus de thermodégradation à 300, 500, 700 et 1000°C. Les spectres sont normalisés à la bande à 1600 cm^{-1} .

modification de l'importance des nitriles/isonitriles liés à des cycles (hétéro)aromatiques. En effet, la contribution des nitriles aromatiques ne fait que croître entre l'état initial et 300°C par rapport aux nitriles liés à des chaînes. Par la suite (entre 300 et 500°C), les nitriles liés à des chaînes disparaissent totalement et seule reste la signature de nitriles aromatiques à 2220 cm^{-1} . Cependant l'intensité de cette contribution est faible, montrant ainsi la disparition progressive et quasi totale de ces nitriles.

La région IV, plus complexe, présente une évolution constante jusqu'à 1000°C, les autres fonctionnalités chimiques présentes dans les autres régions disparaissent toutes au-delà de 700°C. La Figure 4.12 montre l'évolution de la bande entre 750 et 1850 cm^{-1} . D'une bande très structurée avec des pics bien identifiés, on passe à une bande peu organisée, présentant une forme non structurée. La contribution la plus intense de cette zone est celle à 1650 cm^{-1} pour le tholins initial. Celle-ci voit sa position diminuer en nombre d'onde pour passer à 1616 cm^{-1} à 300°C, à 1590 cm^{-1} à 500°C puis à 1560 cm^{-1} à 700°C si l'on peut toujours considérer qu'il s'agit de la même contribution. Elle disparaît totalement à 1000°C, mais la correction de ligne de base est très forte pour ce spectre. De plus il est à noter que la modification de la forme de cette bande est corrélée avec la disparition progressive des amines.

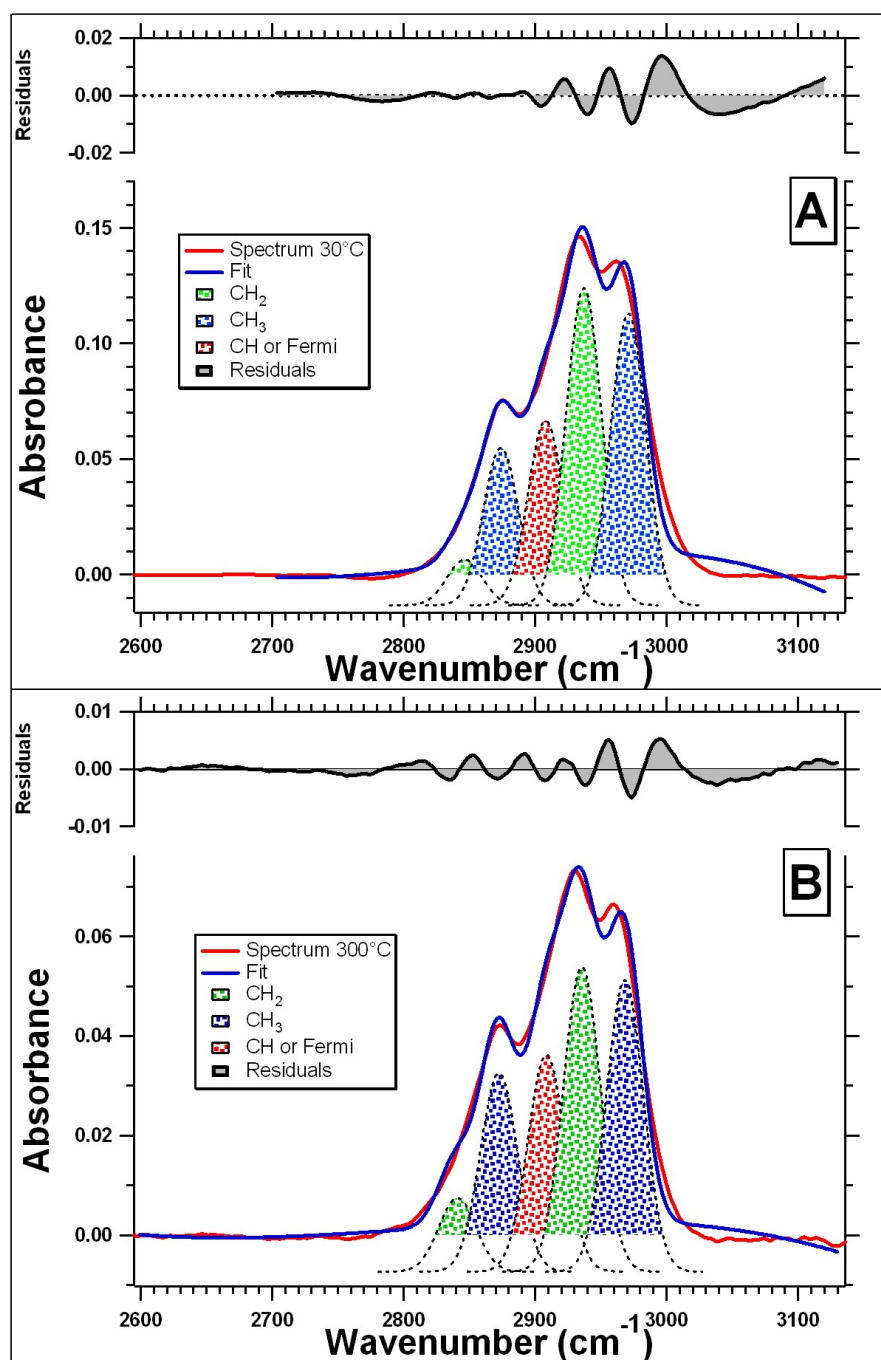


FIGURE 4.10 – Évolution des spectres infrarouges dans la région des alkyles entre les tholins de départ en A et le résidu de thermodégradation à 300°C en B. Les gaussiennes d'ajustement sont indiquées avec leurs attributions ainsi que le résidu de l'ajustement.

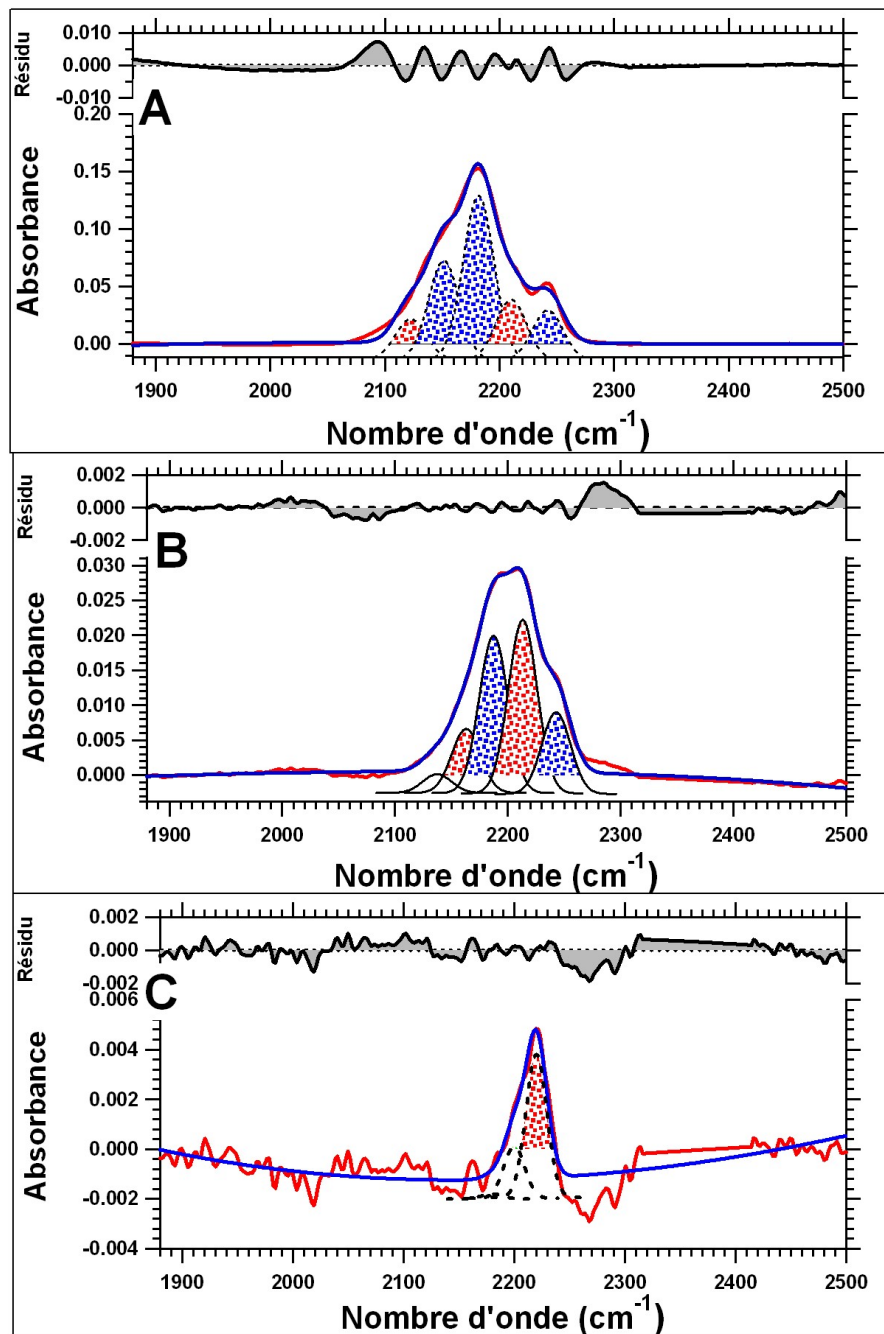


FIGURE 4.11 – Évolution de la bande des nitriles du tholins initial (A) au résidu à 300°C (B) et à 500°C (C). Les gaussiennes d'ajustement sont également montrées. L'ajustement de la bande des nitriles à 500°C est essentiellement réalisée grâce à la gaussienne centrée sur 2220 cm^{-1} , les deux autres ne correspondant à aucune spéciation connue de nitrile.

3.4 Micro-spectroscopie Raman

3.4.1 Raman avec excitatrice visible (514nm)

La Figure 4.13 présente l'ensemble des spectres Raman visible (vert à 514nm) des résidus de chauffe de tholins, centrés sur les bandes D et G des matériaux carbonés entre 700 et 2000 cm^{-1} .

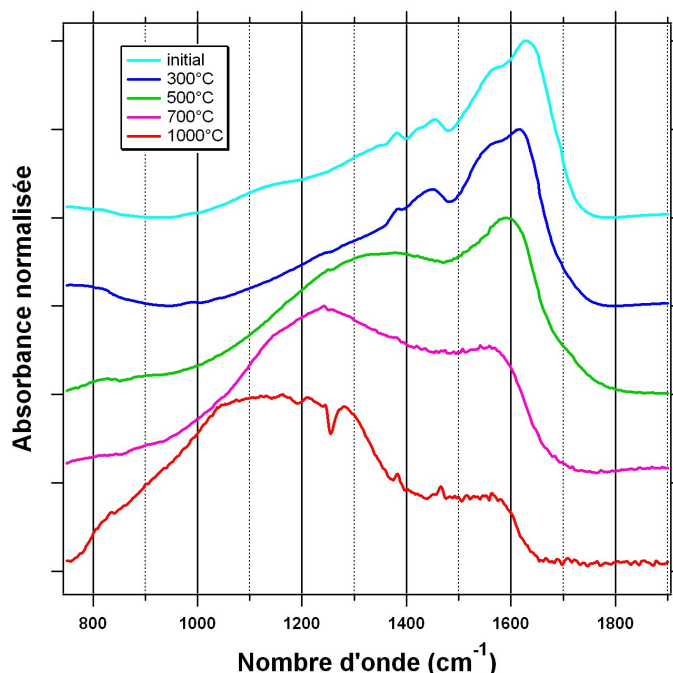


FIGURE 4.12 – Évolution de la bande entre 750 et 1850cm^{-1} des spectres infrarouges du tholins initial et des résidus de chauffe.

de shift Raman. Les spectres à l'état initial ne sont pas présentés car la très forte fluorescence masque complètement les bandes Raman D et G. Le spectre bleu correspond au résidu à 300°C , le vert au résidu à 500°C , le rose au résidu à 700°C et le rouge au résidu à 1000°C . La bande D voit son intensité augmenter par rapport à la bande G, à mesure que la température de chauffe augmente, sa largeur à mi-hauteur quant à elle diminue. En revanche sa position ne semble pas varier de façon importante. La bande G voit sa position se décaler vers des shifts Raman plus importants à mesure que la température augmente et, parallèlement, sa largeur à mi-hauteur diminue drastiquement. Toutes ces observations vont dans le sens d'un degré d'ordre croissant à mesure que l'on augmente la température de chauffe. Malgré tout la structure acquise est loin d'être sans défaut comme en témoigne l'importance de la bande D dans les spectres.

Les variations spectrales sus-mentionnées ont été quantifiées avec le double profil LBWF (Lorentzienne, Breit-Wigner-Fano) défini dans Bonal et al. (2006), utilisé pour l'analyse des spectres Raman (cf chapitre 2). Cet ajustement permet de suivre plus précisément l'évolution des spectres avec la température. Certains auteurs utilisent des ajustements de spectres avec d'autres composantes, les bandes D2 et D3 notamment. La bande D3 disparaît et la bande D2 augmente en intensité lors de la croissance des unités polyaromatiques. Notre choix d'ajustement ne fait pas apparaître ces deux bandes, mais les variations décrites précédemment sont contenues dans l'augmentation de la position de la bande G ajusté avec un profil BWF. Dans le reste du chapitre, il ne sera plus fait mention que de deux bandes du premier ordre, dans les spectres Raman.

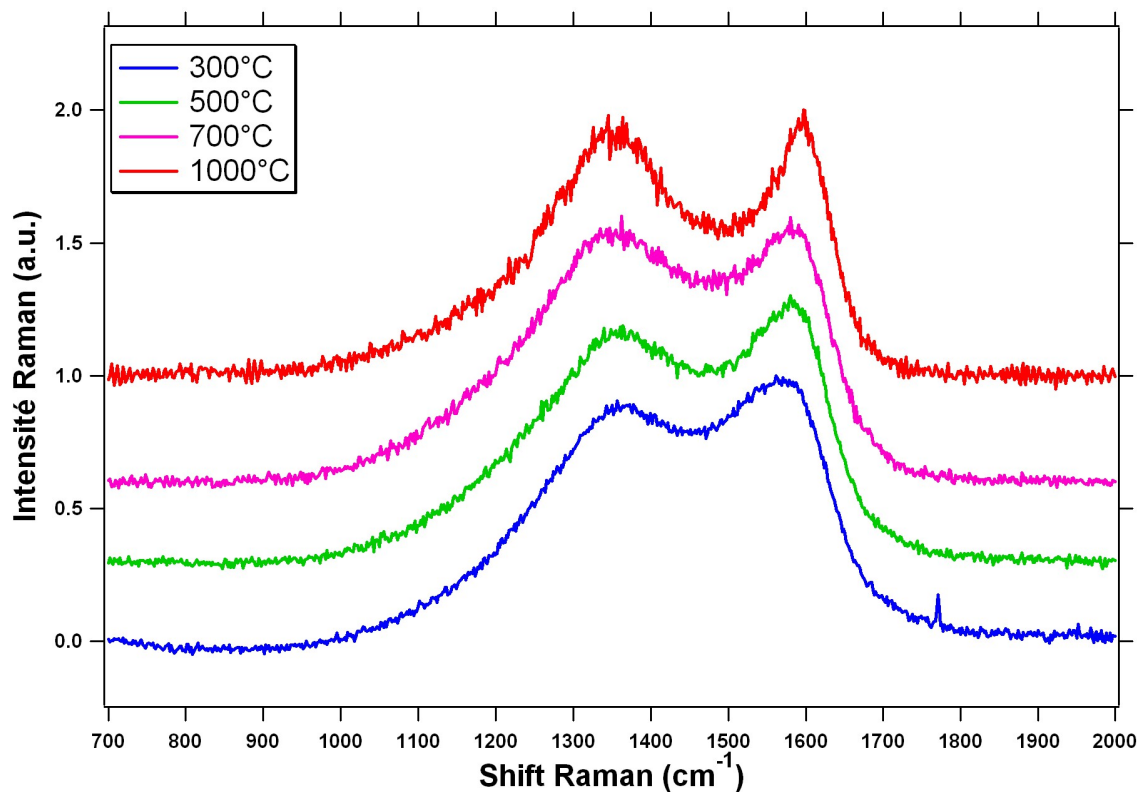


FIGURE 4.13 – Évolution des spectres Raman visible du tholins de départ vers les résidus de dégradation thermique. À mesure que la température augmente, la position de la bande G augmente, sa largeur diminue et l'intensité de la bande D augmente. Ces variations des paramètres Raman traduisent une croissance des unités polyaromatiques du matériau lors du processus de carbonisation.

La Figure 4.14 montre l'évolution de la largeur à mi-hauteur de la bande G en fonction de sa position pour les différentes températures de chauffe. Les points bleu clair correspondent à une expérience différente, réalisée avec une rampe en température plus élevée (voir plus loin et discussion). Sur cette figure, on note très clairement une corrélation entre ces deux paramètres lorsque la température augmente. Les figures 4.15 et 4.16 montrent l'évolution séparée de ces deux paramètres avec la température du palier de thermo-dégradation. Les deux paramètres évoluent de façon anti-corrélée, la largeur à mi-hauteur de la bande G diminuant quand sa position augmente.

Sur la Figure 4.17, on peut suivre les variations du rapport d'intensité entre les bandes D et G (I_D/I_G) en fonction de la position de la bande G pour les différentes températures. Ce rapport d'intensité commence par augmenter. En effet à mesure que la température de chauffe augmente de 300 à 700°C, la bande D voit son intensité augmenter relativement à la bande G. Puis dans un second temps le rapport I_D/I_G diminue (entre 700 et 1000°C). Ce type de comportement de I_D/I_G , a déjà été observé pour des matériaux carbonés naturels, comme les charbons, à mesure

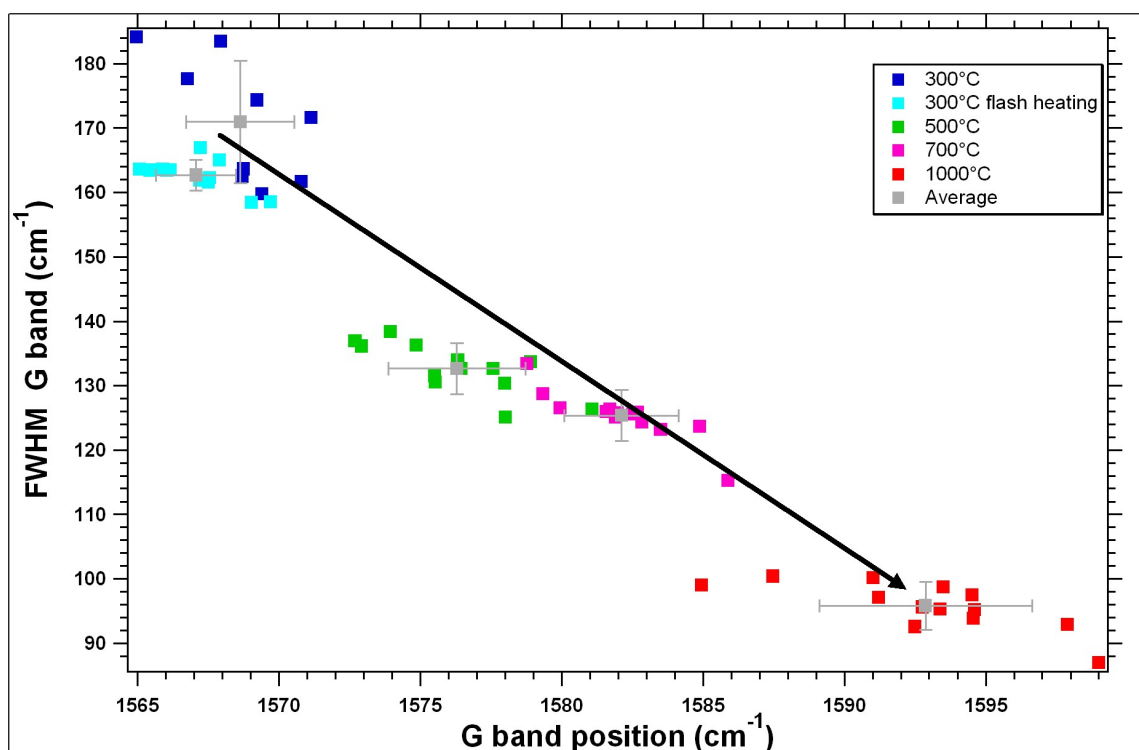


FIGURE 4.14 – Évolution des paramètres de la bande G des spectres Raman des résidus de chauffe de tholins SA90. Les deux paramètres sont très bien corrélés l'un à l'autre lorsque la température augmente.

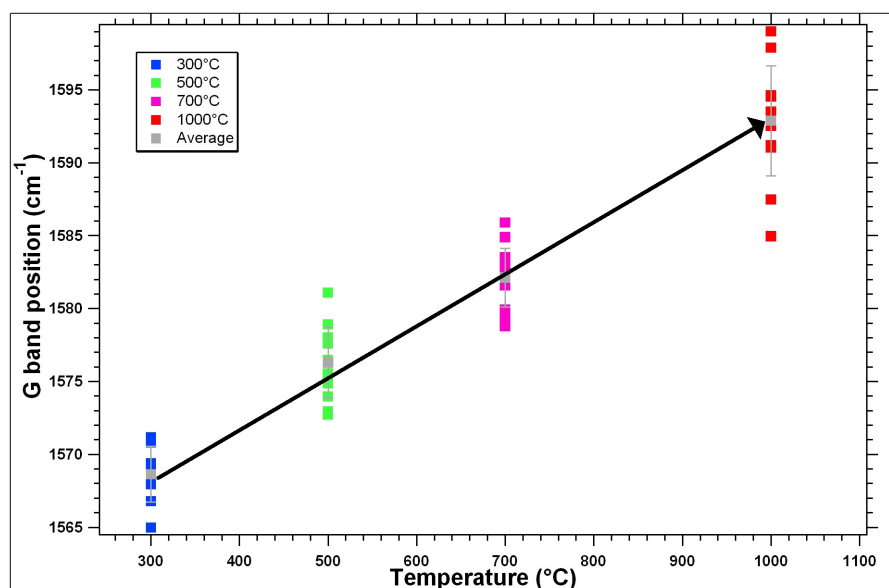


FIGURE 4.15 – Évolution de la position de la bande G en fonction de la température. Celle-ci augmente à mesure que la température augmente, ce qui traduit une croissance des unités polyaromatiques.

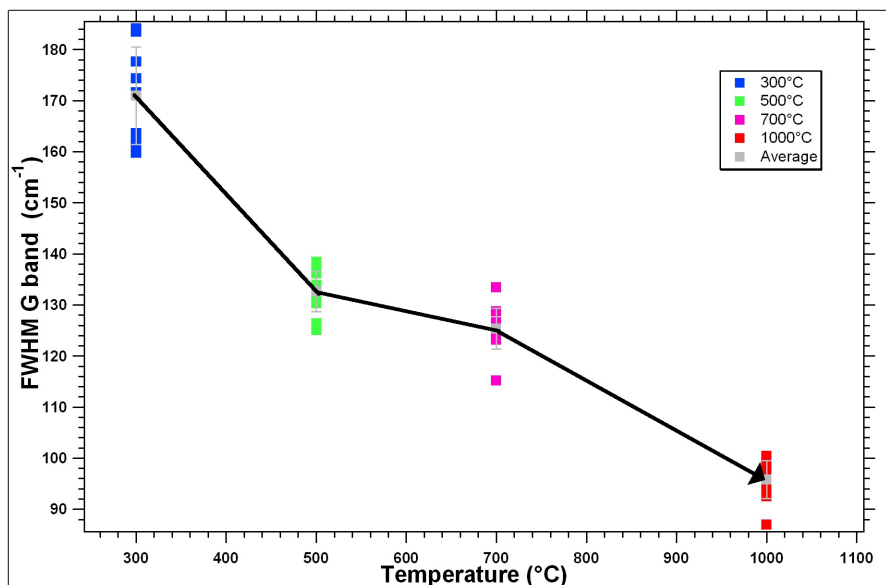


FIGURE 4.16 – Évolution de la largeur à mi hauteur de la bande G en fonction de la température. Celle-ci diminue à mesure que la température augmente, ce qui traduit une croissance des unités polyaromatiques (Ferrari and Robertson, 2000).

que leur degré d'ordre structural (expulsion des hétéroatomes et mise en place d'une structure polyaromatique) augmente (Quirico et al. (2005), Ferrari and Robertson (2000)).

3.4.2 Raman avec excitatrice UV (244nm)

Des spectres Raman avec une excitatrice UV (244nm) ont également été acquis, y compris pour les bandes du second ordre. Ils sont présentés en Figure 4.18 entre 450 et 4000cm⁻¹ de shift Raman. Les bandes D et G sont visibles entre 1300 et 1700cm⁻¹, la bande du second ordre entre 2600 et 3500cm⁻¹ et la bande des nitriles est aussi visible à 2266cm⁻¹. Ces spectres montrent que, à mesure que la température de chauffe augmente, la bande G voit sa largeur à mi-hauteur diminuer. Cette variation est accompagnée d'une certaine organisation de la bande du second ordre, entre 2800 et 3500cm⁻¹. De plus la bande D disparaît quasi complètement entre 700 et 1000°C.

Sur ces spectres Raman UV, il est également possible d'identifier le pic des nitriles à 2266cm⁻¹, y compris à 700°C. Ceci vient compléter les spectres acquis en infrarouge, et montre que de l'azote est encore présent en quantité détectable dans les résidus de chauffe à haute température. Cette signature de nitriles disparaît à 1000°C. Il est possible cependant que l'azote puisse toujours être présent dans des cycles, aromatiques ou non.

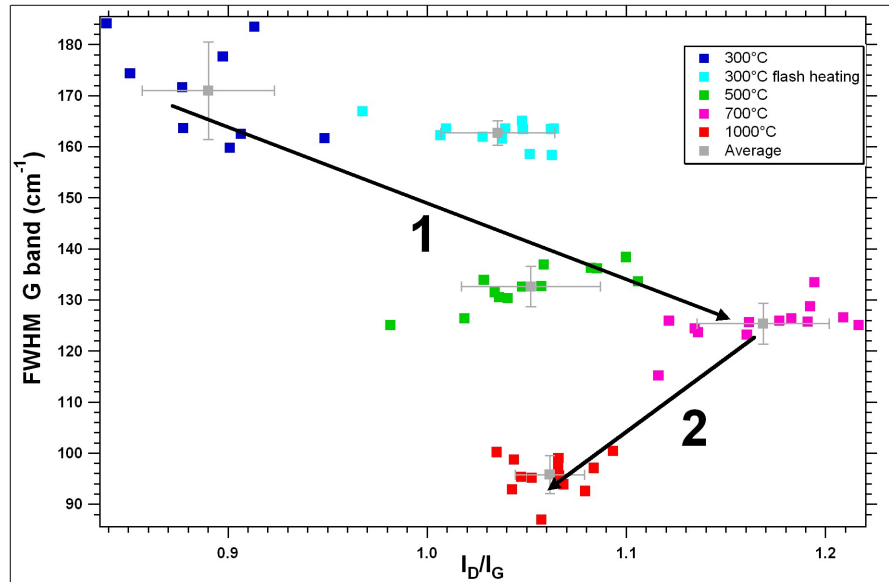


FIGURE 4.17 – Évolution du rapport d'intensité des bandes D et G en fonction de la largeur à mi-hauteur de la bande G. Une évolution en deux phases est observée. Dans un premier temps, I_D/I_G augmente, variation observée lors de la carbonisation d'un matériau (Ferrari and Robertson (2000)) Puis, il diminue dans un second temps. Ce comportement est interprété comme étant le signe d'un degré d'ordre structurel croissant.

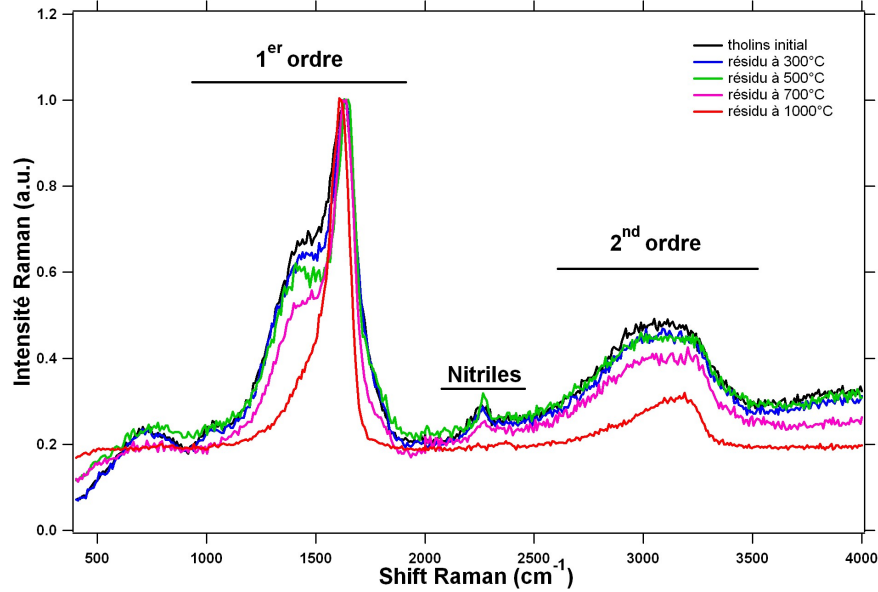


FIGURE 4.18 – Spectres Raman UV montrant les bandes du premier et du second ordre pour le tholins initial et les résidus de dégradation. Les fonctions nitriles présentent encore des signatures dans le résidu de chauffe à 700°C, ce qui montre bien que l'azote est encore présent en quantité non négligeable à ces hautes températures.

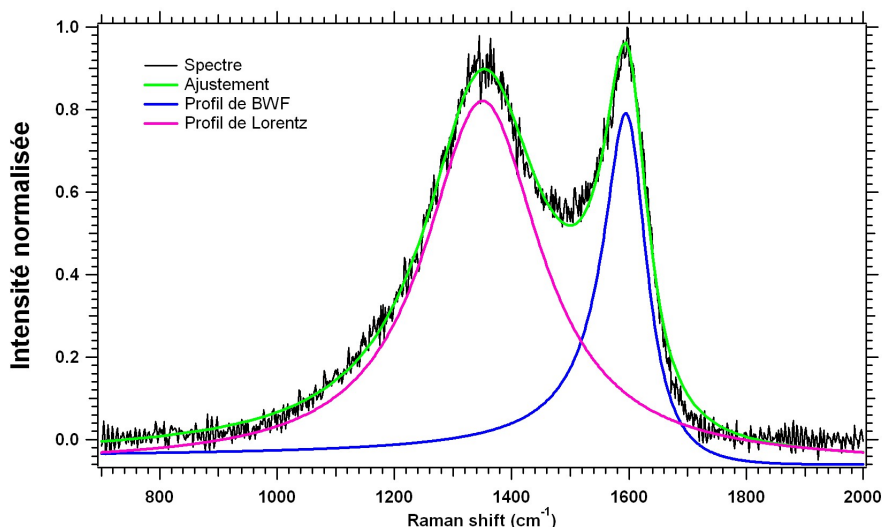


FIGURE 4.19 – Spectre Raman et son ajustement pour le résidu de chauffe à 300°C avec une forte rampe de température (300°/min.)

3.4.3 Raman avec excitatrice visible (514nm) et forte rampe de température

Une expérience de dégradation thermique avec une rampe de montée en température beaucoup plus forte a été menée. La rampe lors de cette dégradation était de 300°C/min et la température max de 300°C avec un palier de 1h. Le but était de mettre en évidence d'éventuels changements de comportement du matériau dans des conditions cinétiques différentes. Un spectre Raman du résidu à forte rampe de température est présenté en Figure 4.19 ainsi que son ajustement grâce au double profil de bande (LBWF). Les Figure 4.14 et 4.17 montrent en bleu clair les résultats de l'ajustement des spectres Raman du résidu issu de l'expérience à forte rampe de température. La Figure 4.14 montrant les paramètres de largeur à mi-hauteur et de position de la bande G ne permet pas de distinguer l'expérience à 300°C avec une rampe de 10°/min et celle avec une rampe à 300°/min. En revanche le rapport d'intensité entre les deux bandes D et G permet d'isoler les deux nuages de points l'un de l'autre.

4 Discussion

4.1 Évolution physico-chimique des tholins lors de la thermodegradation

Les méthodes de caractérisation utilisées, dont les résultats ont été décrits précédemment, nous permettent de suivre l'évolution physico-chimique des tholins lors des expériences de thermodégradation. Celle-ci peut être résumée en quelques points majeurs. Les résultats de la caractérisation des tholins initiaux et des résidus de chauffe sont résumés dans le Tableau 4.5.

	SA90	300°C	500°C	700°C	1000°C
Perte de masse	0%	34.2%	52.9%	68%	87.3%
H/C	1.40	1.12	0.47	Non mesurée	Non mesurée
N/C	0.42	0.34	0.25	Non mesurée	Non mesurée
NH _x	Présents	Présents	Présents	Absents	Absents
CN	présents	Présents	Présents	Présents	Absents
Aliphatiques	Présents	Présents	Absents	Absents	Absents
Raman visible	D et G	D et G	D et G	D et G	D et G
I _D /I _G	-	Augmente	Augmente	Augmente	Diminue
Raman UV	D, G et nitriles	D, G et nitriles	D, G et nitriles	D, G et nitriles	G

TABLE 4.5 – Synthèse des résultats obtenus lors de la dégradation thermique des tholins, conduisant à l'interprétation de l'évolution physico-chimique de ces derniers.

Comme indiqué précédemment, la perte de masse initiale (entre le tholins initial et le résidu à 300°C) est probablement liée en partie au **départ de certaines molécules de la fraction soluble** par stress thermique. Cependant, elle s'accompagne aussi de **modifications chimiques du matériau**, les spectres de la fraction insoluble et du résidu de chauffe à 300°C étant différents. Ceci implique que le résidu de dégradation à 300°C ne correspond pas seulement à la fraction insoluble, c'est-à-dire les tholins moins la fraction soluble "évaporée", mais que le processus de carbonisation a déjà débuté. Les spectres de la fraction insoluble montrent qu'elle est moins riche en aliphatiques, les signatures des fonctions CH₂ et CH₃ étant moins marquées que dans le cas du spectre du matériau initial (soluble + insoluble). Ceci s'accompagne d'une augmentation de ces mêmes signatures d'alkyles dans le spectre de la fraction soluble. Les différences entre le résidu à 300°C et la fraction insoluble sont notamment visibles pour la bande des nitriles, et pour les bandes des aliphatiques. Les rapports d'absorption intégrée CH₂/(CH₂+CH₃) et CH₃/(CH₂+CH₃) pour les deux échantillons, (voir la Figure 4.20 pour l'ajustement de la fraction insoluble entre 2700 et 3250cm⁻¹) montrent que les résidus de chauffe sont beaucoup plus riches en **petites chaines** et la fraction insoluble plus riche en **longue chaines**. La variation de l'absorption intégrée de la bande des méthyles en fonction de celle des méthylènes est présentée en Figure 4.21. **Des modifications chimiques et structurales ont déjà lieu dès 300°C.**

4.1.1 Évolution des compositions élémentaire et chimique des tholins

D'un point de vue composition, les hétéroatomes, c'est-à-dire l'azote et principalement l'hydrogène, sont expulsés du matériau (Figure 4.7). **Les deux rapports H/C et N/C décroissent** au fur et à mesure que la température de thermodégradation augmente. Avec l'augmentation de la température de chauffe, **les fonctions azotées**, comme les amines et les

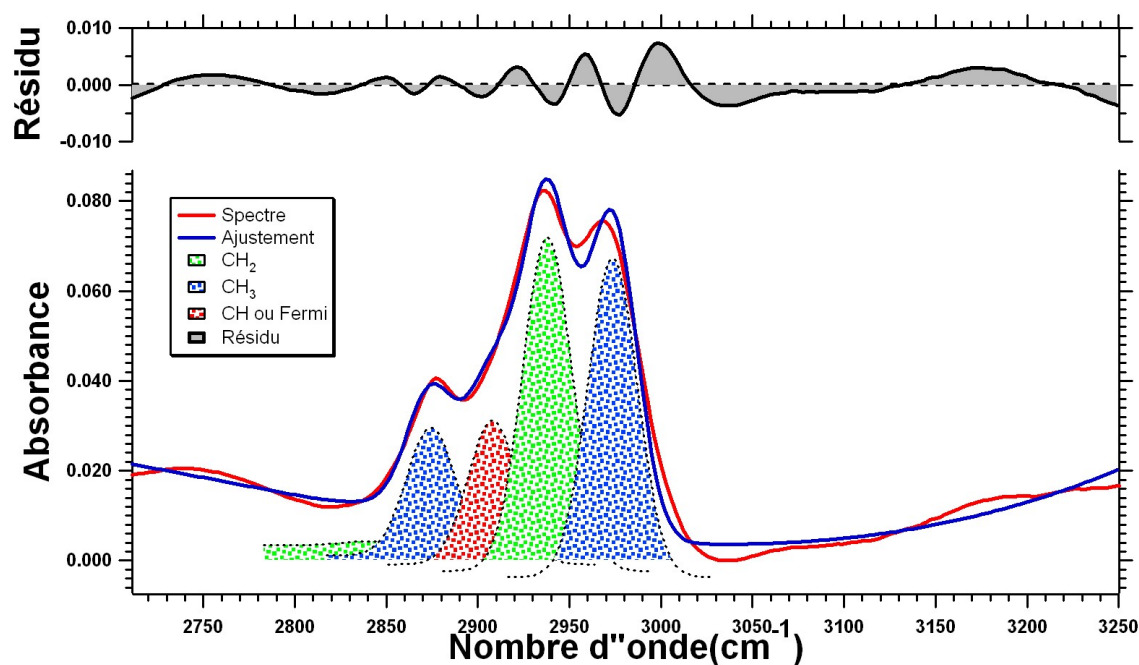


FIGURE 4.20 – Ajustement du spectre infrarouge de la fraction insoluble d'un tholins SA90, dans la région des étirements des fonctions alkyles.

nitriles sont dégradées. De plus, les signatures des nitriles dans les spectres Raman UV disparaissent au-delà de 700°C, c'est-à-dire qu'il n'y a plus d'azote détectable par les techniques de spectroscopie "optique" (Raman et infrarouge). Néanmoins, l'azote peut éventuellement être présent sous la forme d'azote hétérocyclique. Cette éventualité n'a pas pu être testée. Il aurait donc été intéressant d'utiliser d'autres techniques de caractérisation nous permettant d'identifier cet azote hétérocyclique comme la spectroscopie photoélectronique en rayon X (XPS) (Boudou et al., 2008).

Les fonctions qui contiennent des atomes d'hydrogène comme les alkyles, sont également dégradées au fur et mesure que la température augmente. Celles-ci disparaissent même complètement des spectres infrarouges entre 300 et 500°C. Cette étape de l'évolution chimique des tholins, l'expulsion des hétéroatomes, correspond donc à la **carbonisation**, qui est observée dans les matériaux carbonés naturels comme les kérogènes ou les charbons (Durand (1980)). Ces résultats de l'étude des résidus par spectroscopie infrarouge nous montrent une **perte assez rapide des chaînes carbonées**. Cette perte des chaînes est classique dans l'évolution des charbons lorsqu'ils sont soumis à une degré de maturation croissant (augmentation de la température lors de l'enfouissement). **Cette perte des aliphatiques est nécessaire pour permettre la restructuration du matériau et permettre aux unités polyaromatiques de se regrouper en parallèle** (Rouzaud et al. (1991)).

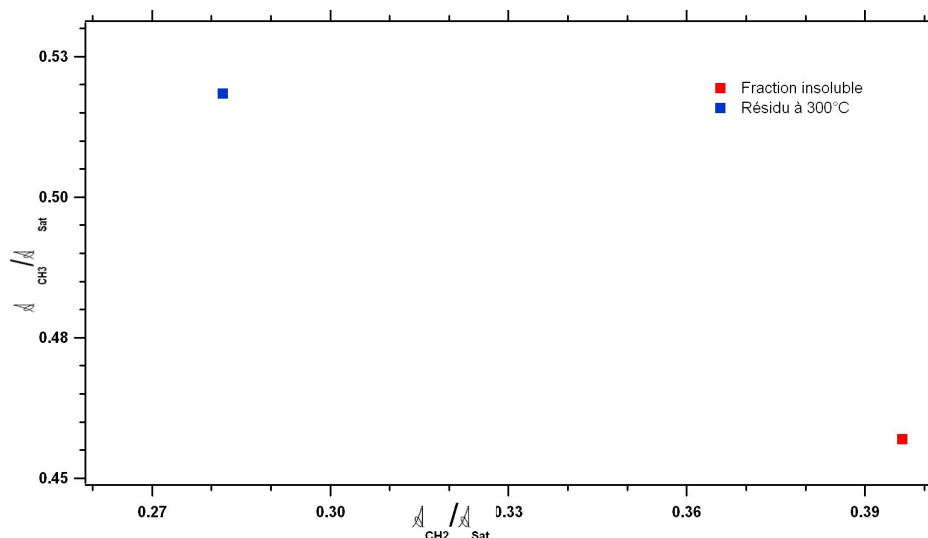


FIGURE 4.21 – comparaison des contenus en aliphatiques de la fraction insoluble des tholins SA90 avec le contenu en aliphatique du résidu de chauffe à 300°C.

À ce stade, **les tholins sont progressivement débarrassés de leurs hétéroatomes**, bien que de l'azote en quantité importante soit encore présent à 500°C (analyse élémentaire) mais aussi à 700°C (spectroscopie Raman UV), bien que dans ce dernier cas la quantification n'est pas possible et seule la présence de fonctions azotées de type nitrile nous permet de tracer la présence de cet élément. Enfin, **les chaînes aliphatiques sont également perdues** dès 500°C.

4.1.2 Évolution de la structure du squelette carboné des tholins

La microscopie Raman utilisée lors de ce travail, nous permet de **suivre l'évolution des unités polyaromatiques** à mesure que la température de thermodégradation augmente. Cette technique a été très utilisée pour suivre l'évolution structurale des matériaux carbonés naturels (Tuinstra and Koenig (1970), Beny-Bassez and Rouzaud (1985), Wopenka and Pasteris (1993), Ferrari and Robertson (2000), Quirico et al. (2005) et Bonal et al. (2006)). En effet, lors de la maturation de matériaux carbonés, et du fait de l'expulsion des hétéroatomes et de la perte des fonctions aliphatiques, **les unités polyaromatiques vont évoluer**.

La bande G voit théoriquement sa position augmenter à mesure que le degré d'ordre structural augmente (Ferrari et al. (2003)). Cette augmentation s'accompagne d'une diminution de sa largeur à mi-hauteur (Ferrari et al. (2003)). Dans les spectres Raman acquis sur les résidus de thermodégradation, la bande G suit exactement ce comportement, ce qui traduit **une aromatisation et/ou une croissance des unités polyaromatiques** du matériau. **La bande D** nous permet également de suivre l'évolution du squelette polyaromatique via ces variations d'intensité, relativement à l'intensité de la bande G (Beyssac et al. (2002), Quirico et al. (2005)).

Dans le présent travail, le rapport d'intensité I_D/I_G évolue de façon similaire à ce qui a été rapporté par Ferrari and Robertson (2000). Ceci traduit un degré d'ordre structural croissant avec la température, c'est à dire une réorganisation progressive des unités polyaromatiques et peut-être un tout début de graphitisation entre 700 et 1000°C (Ferrari and Robertson, 2000), cette dernière interprétation étant à prendre avec prudence, la température étant très basse, seulement 1000°C.

Regardant maintenant, non plus du Raman utilisant une excitatrice visible (verte à 514 nm) mais UV (244 nm), l'évolution des bandes du premier ordre nous permet de mettre en évidence **une organisation assez poussée du squelette polyaromatique à une petite échelle**. En effet la bande D disparaît quasi entièrement entre 700 et 1000°C. Ceci prouve que les "défauts" contenus dans le squelette carboné sont progressivement expulsés (surtout l'hydrogène), et qu'une condensation des unités aromatiques se met en place progressivement. Cette condensation n'est pas aussi claire en Raman visible qu'en Raman à excitatrice UV. Cette différence de comportement entre les deux longueurs d'onde, nous permet de dire que **l'échelle de la réorganisation est encore limitée**. L'existence de la bande D dans les spectres Raman visible nous permet aussi de dire que tous les défauts n'ont pas été éliminés de la structure polyaromatique. **Ceci peut éventuellement être relié à l'existence d'azote hétérocyclique dans cette structure**.

Pour conclure sur cette évolution physico-chimique du matériau, lors de nos expériences de thermodégradation, il est possible de dire que :

- **le matériau se carbonise progressivement**, c'est-à-dire que les hétéroatomes sont évacués. Cette perte d'azote et d'hydrogène est accompagnée par la **perte des fonctions aliphatiques** (les alkyles), ce qui va permettre aux **unités polyaromatiques de croître, mais aussi de commencer à se réorganiser**.

- **l'ensemble de l'azote n'est pas perdu**, du moins entre 500 et 700°C, ce qui peut expliquer les différences d'évolution de la bande D observées en spectroscopie Raman. En effet **celle-ci est quasi absente des spectres Raman UV** des résidus à 1000°C, ce qui traduit une condensation des unités polyaromatiques, mais elle est encore très présente dans les spectres Raman visibles, ce qui nous montre que **la réorganisation se fait pour le moment à une échelle réduite**. En effet, plus la longueur d'onde de l'excitatrice diminue, plus la taille des unités polyaromatiques sondées est petite (Ferrari and Robertson (2001)).

- Nous pouvons donc montrer qu'il est possible de **produire des matériaux carbonés dont le degré d'ordre structural augmente progressivement** bien que **la teneur en hétéroa-**

tomes et notamment en azote soit encore relativement importante. Cette présence d'azote peut également expliquer la petite échelle de réorganisation des unités polyaromatiques du matériau. En effet **l'azote peut être interprété comme étant un défaut dans le squelette aromatique**, lorsqu'il est inclus dans un cycle.

4.1.3 Effets cinétiques sur l'évolution physico-chimique des tholins

La température de chauffe n'est pas seule responsable de la dégradation et de l'évolution du matériau. **La durée de la pyrolyse est également un facteur important** à prendre en compte, même s'il est difficile de réellement séparer la contribution des facteurs temps et température. De plus, **la vitesse de montée en température** peut également avoir un impact sur l'évolution des matériaux.

Afin de mieux comprendre ces **effets cinétiques**, il serait intéressant de mettre en oeuvre une série d'expériences de dégradation thermique, à une température donnée (300 °C par exemple) mais avec différents temps de chauffe. Cette partie des expériences, assez longue, n'a pas pu être mise en place au cours de ce travail. Néanmoins quelques expériences préliminaires ont été effectuées. Ces expériences préliminaires montrent **un comportement différent quant à la dégradation des alkyles. Dans le cas de nos simulations, une augmentation des CH₃ relativement au CH₂ était observée.** Dans le cas **d'un suivi cinétique de la dégradation entre 250 et 300°C, une diminution de CH₃ est observée** à mesure que le temps de chauffe augmente. La Figure 4.22 quantifie cette diminution des méthyles face aux méthylènes. Sur cette figure sont également reportés les résultats de la dégradation à 300°C avec un palier d'une heure ainsi que le tholins initial. Ceci signifie que **le matériau perd les longues chaînes carbonées**, qui sont probablement évaporées ou cassées pour former des chaînes plus courtes, **avant d'être "déméthylé"**, évolution plus classique lors de la dégradation thermique de matériaux carbonés. Il semble que la diminution des CH₂ ait également lieu lors des chauffés à 250°C, mais que celle-ci soit moins importante. Lors du suivi dans le temps de la disparition des alkyles, le comportement de ceux-ci diffère de celui observé avec un palier d'une heure sans suivi temporel. Il faut néanmoins tempérer cette observation, la procédure d'ajustement ayant un côté rigide, les largeurs à mi-hauteur étant fixées quand les positions des gaussiennes d'ajustement sont laissées libres, à l'exception de celle centrée à 2900 cm⁻¹ correspondant aux CH ou à la résonance de Fermi des modes CH₂ (mélange des modes d'étirement). **Par la suite, les CH₃ diminuent au profit des CH₂ ce qui suggère un allongement de chaînes aliphatiques.** Le chauffage avec suivi temporel a été fait à 250° pendant 19h puis l'échantillon a été chauffé à 300°C pendant 7h45. À 300°C, le rapport entre les CH₂ et les CH₃ est très différent de celui observé dans le résidu de chauffe à 300°C avec un palier d'une heure. **Ceci renforce donc l'idée d'un contrôle cinétique fort lors de la dégradation thermique de tels matériaux. La température atteinte lors des chauffés ne permet**

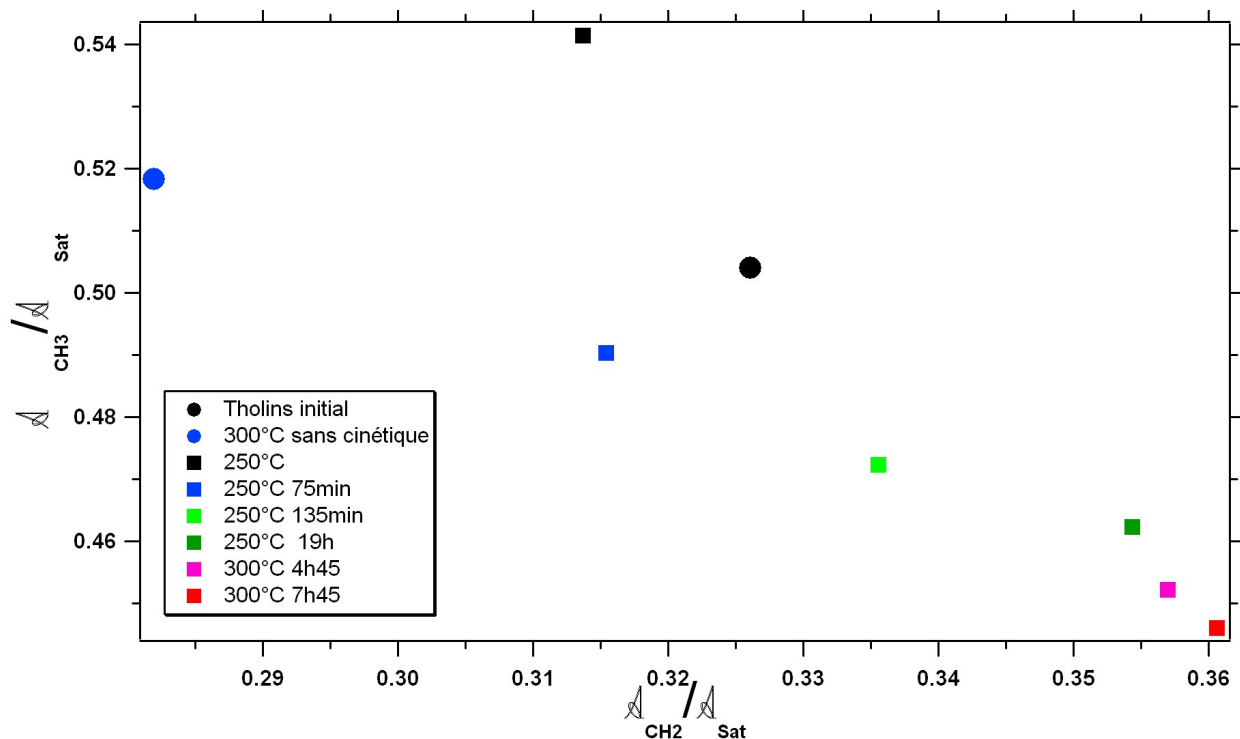


FIGURE 4.22 – Évolution de l'importance des méthyles et des méthylènes en fonction du temps de chauffe pour des températures de 250 et 300°C.

pas d'expulser tous les hétéroatomes. Ceci est confirmé par les analyses élémentaires mais également par les spectres Raman, montrant le premier et le second ordre en excitatrice UV, sur lesquels apparaissent encore les signatures de fonctions nitriles à 2266 cm^{-1} pour l'expérience à 700°C (Figure4.18). **Ceci montre donc qu'il est possible de produire un matériau présentant un squelette polyaromatique compatible avec les IOMs de chondrites carbonées, mais contenant encore des quantités relativement importantes d'azote, compatibles avec les IDPs.**

L'expérience réalisée avec une montée en température de $300^\circ/\text{min}$ montre que **la rampe de température utilisée pour atteindre le palier est un paramètre important** qui va influencer sur la structure polyaromatique du résidu. Ce type d'expérience montre également que la dégradation, expulsion des hétéroatomes et croissance des unités polyaromatique, de ce type de précurseur organique riche en azote présente probablement **un contrôle cinétique fort**.

Une récente étude de Kebukawa et al. (2010) montre que **le temps de chauffe est un paramètre important de la dégradation thermique de l'IOM chondritique**, notamment pour l'évolution des signatures des alkyles. Lors de mon travail de thèse, une étude cinétique de la dégradation, c'est à dire la mise en place d'expériences détaillées avec différents couples temps/température n'a pas été possible. **En revanche l'idée de l'importance de la ciné-**

tique est également montrée par les quelques expériences préliminaires qui ont été menées en infrarouge. De telles expériences présentent donc un fort intérêt afin de vérifier que la dynamique d'expulsion des hétéroatomes est la même quel que soit le temps de chauffe. Peut-être est-il possible de produire un matériau pauvre en azote à partir d'un précurseur riche en azote si le temps de chauffe est très long. De telles simulations expérimentales constituent une prochaine étape vers la compréhension des phénomènes thermiques ayant eu lieu dans la nébuleuse proto-solaire.

4.2 Implications planétologiques de ces expériences de thermodégradation

Le but des simulations expérimentales de cette thèse est de tenter de reproduire les processus de chauffage ayant eu lieu dans la nébuleuse protosolaire. Nous comparons ici les caractéristiques physico-chimiques des résidus de thermodégradations de tholins avec les mêmes caractéristiques de phases carbonées issues de cosmomatériaux.

4.2.1 IOMs chondritiques

La Figure 4.23 montre les rapports élémentaires N/C et H/C des résidus et les plages de variation de ces mêmes rapports pour les IOMs de chondrites carbonées non métamorphisées (Alexander et al. 2007), la matière organique d'IDPs stratosphériques, ainsi que pour des nanoglobules organiques provenant des échantillons Stardust. Cette comparaison montre que les résidus chauffés à 300 et 500 °C présentent des rapports N/C très supérieurs à ceux mesurés dans des IOMs de chondrites carbonées. Même après un chauffage à 500°C pendant une heure, le contenu en azote des résidus est cinq fois supérieur à celui mesuré dans les IOMs chondritiques : $N/C = 0.25$ contre 0.04, cette dernière valeur étant mesurée dans la chondrite non groupée Tagish Lake. Le rapport H/C est lui compatible avec l'IOM chondritique. Nous ne disposons pas de mesures pour les résidus produits à 700 et 1000 °C.

La spectroscopie infrarouge permet une comparaison directe semi-quantitative des concentrations en groupements fonctionnels. Dès 500 °C, on observe que les groupements aliphatiques ne sont plus détectés. Or ceux-ci sont présents dans tous les IOMs de chondrites non métamorphisées (Gardinier et al. 2000, Cody and Alexander 2005, Orthous-Daunay et al. 2010 et Kebukawa et al. 2011). Une seconde observation est que même à relativement haute température (500°C, voire 700°C), l'azote est toujours présent en quantité significative ou importante, sous la forme de groupements amine et nitrile. Enfin, l'azote peut être présent encore dans le résidu formé à 1000 °C sous la forme de cycles hétéroaromatiques, difficilement détectables par spectroscopie infrarouge et Raman (e.g. Ferrari et al. 2003).

Ces observations sont en désaccord avec les spectres infrarouges des IOMs des chondrites car-

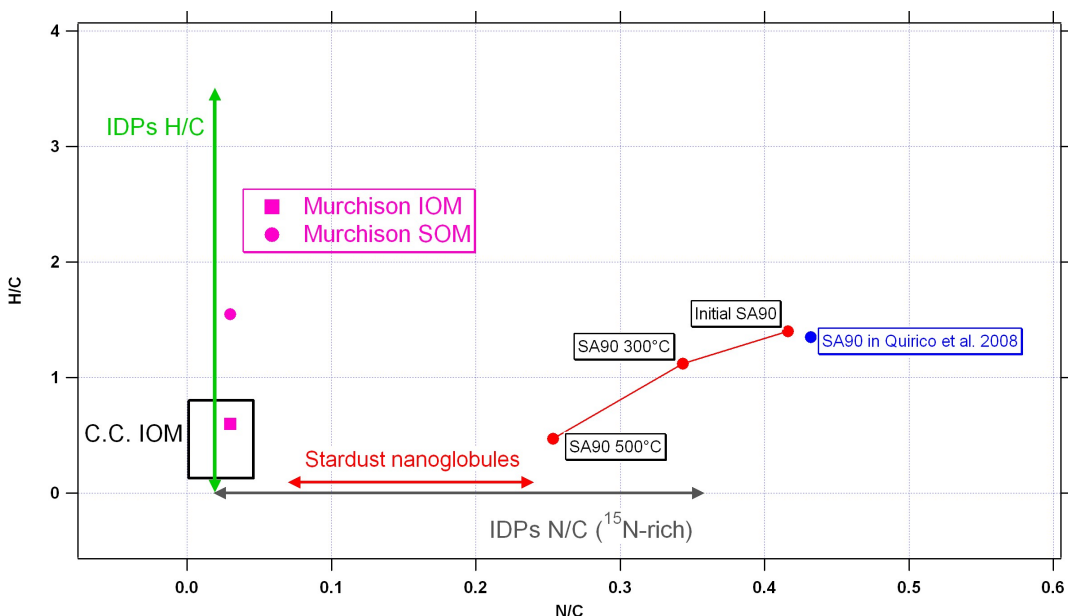


FIGURE 4.23 – Comparaison des rapports atomiques H/C et N/C dans les résidus de chauffe de tholins à 300 et 500°C avec les rapports mesurés dans les cosmomatériaux de type IOM de chondrites carbonées, IDPs et particules Stardust.

bonées. En effet, dans ces cosmomatériaux, les groupements aliphatiques ont des signatures très fortes et aucune trace de fonction amine n'est clairement visible (Gardinier et al. (2000), Orthous-Daunay (2011)). D'après les résultats des mesures infrarouge réalisées sur les résidus de dégradation thermique, il semble relativement difficile de reproduire la spéciation de l'azote et du carbone observée dans les IOMs chondritiques.

Il existe plusieurs études de la structure polyaromatique de la MOI de chondrites non métamorphisées par spectrométrie Raman (Quirico et al. 2005, 2011; Busemann et al. 2007; Dobrica et al. 2011). La comparaison de ces données entre elles, et avec des matériaux modèles de laboratoire, peut être délicate en raison de la sensibilité des résultats aux conditions expérimentales et aux procédures d'ajustement différentes. Néanmoins, ces travaux indiquent tous que les paramètres les plus pertinents sont la largeur de la bande G, sa position et le rapport des intensités au pic des bandes G et D (voir Dobrica et al. 2011 pour une discussion détaillée). Les données Raman obtenues avec la longueur d'onde 514 nm indiquent une largeur de bande G et une position possiblement compatibles pour le résidu formé à 1000 °C. La position de la bande G est incompatible pour les autres résidus. Une autre différence majeure est l'absence de fond de fluorescence significatif dans les spectres de résidus, alors que tous les spectres d'IOMs présentent une fluorescence importante. Ce paramètre étant contrôlée essentiellement par la concentration et la distribution de taille des espèces polyaromatiques, il fournit une information complémentaire quant à des différences structurales entre les deux familles de composés.

Enfin, les données Raman obtenues avec une excitatrice à 244 nm montrent sans ambiguïté des différences marquées entre résidus et IOMs. La longueur d'onde à 244 nm sonde des unités polyaromatiques plus petites que celle à 514 nm (Ferrari et al. 2001), et fournit accès à une autre fraction du matériau (Figure 4.24).

En résumé, il n'est pas possible de reproduire les faibles abondances d'azote observée dans les IOMs des chondrites carbonées par des mécanismes de dégradation thermique d'un précurseur riche en azote sur des échelles de temps de celles de la journée. Il en est de même de la composition chimique en termes de groupements fonctionnels, ainsi que de la structure polyaromatique.

Comme il a été indiqué dans le paragraphe précédent, les effets de cinétiques ne sont pas pris en compte dans cette étude. On peut toutefois estimer la valeur limite supérieure de la température. Les travaux de Kebukawa et al. (2010), ainsi que des expériences de thermodégradation de l'IOM de la chondrite Orgueil effectuées dans le cadre de cette thèse, montrent que sur une échelle de temps de l'ordre de l'heure la perte des groupements méthyle est observé à une température de 300 °C. En supposant que les processus thermiques nébulaires avaient une durée supérieure à l'heure, la température effectivement subie par les précurseurs serait donc inférieure à environ 300 °C. Dans ce cadre, les expériences menées à des températures supérieures seraient plutôt destinées à simuler des échelles de temps plus longues. Toutefois le temps et la température ne sont pas des paramètres échangeables et les effets cinétiques doivent être explorés. Il existe une seconde hypothèse à savoir que les effets thermiques nébulaires se sont déroulés sur des temps très brefs (de l'ordre ou inférieur à la seconde). Cette hypothèse est plausible en considérant l'action d'ondes de chocs, qui sont prédites théoriquement dans les disques turbulents et sont probablement à l'origine de la formation des chondres (e.g. Krot et al. 2008). Dans ce cas, des expériences de choc comme celles réalisées par Beck et al. (2011) sont nécessaires.

4.2.2 IDPs, grains Stardust et UCAMMs

La matière organique macromoléculaire présente dans certaines IDPs stratosphériques contient de l'azote en quantité plus importante que l'IOM chondritique. Les abondances en azote mesurés dans ces particules ont été déduites de mesures par microsonde ionique (Aleon et al. (2003)) et par sonde à électron Auger (Floss et al. (2010)). Les rapports N/C dérivés de ces mesures varient entre 0.018 et 0.358. Ces forts rapports sont quant à eux compatibles avec des résidus de chauffe d'un précurseur organique riche en azote de type tholins, et ce même après un chauffage modéré de l'ordre de 300°C. Enfin, les grains Stardust rapportés sur Terre depuis la coma de la comète Wild2 en 2006 contiennent des nanoglobules organiques (De Gregorio et al. (2010)). Ces phases organiques présentent des rapports N/C pouvant atteindre 0.240, ce qui est très proche du rapport mesuré pour le résidu de thermodégradation à 500°C.

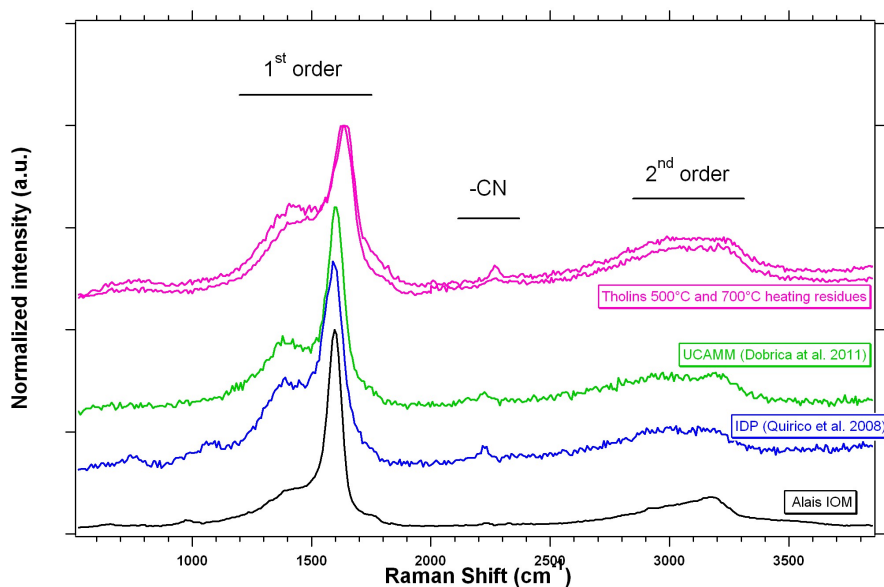


FIGURE 4.24 – Comparaison de spectres Raman UV des résidus de dégradation à 500 et 700°C avec un spectre d’UCAMM, un spectre d’IDP et un spectre de l’IOM d’Alais (Dobrica (2010)). Les signatures Raman de la matière organique de l’IDP et de l’UCAMM sont bien reproduites, y compris la bande des nitriles. En revanche le spectre d’Alais n’est pas reproduit.

Les spectres infrarouges des résidus de thermodégradation ne semblent de prime abord pas compatibles avec les IDPs stratosphériques et les grains Stardust (Rotundi and Rietmeijer (2008) et Flynn et al. (2003)). En effet, les phases organiques de ces cosmomatériaux possèdent des groupements aliphatiques en teneur significative (Flynn et al. (2003) et Keller et al. (2004)). Toutefois, les zones enrichies en azote dans ces particules ont des dimensions spatiales très inférieure à la résolution spatiale de la microscopie infrarouge. Par ailleurs, des mesures par microscopie STXM-XANES au seuil de l’azote suggèrent la présence localisée de groupements amines dans certains IDPs (Busemann et al. (2011)). Il semble donc difficile de conclure sur la représentativité chimique des résidus sur la base de leur teneur en groupements fonctionnels.

La structure polyaromatique mise en place dans les résidus de thermodégradation, et classiquement mise en place lors de la carbonisation de matériaux carbonés, apparaît compatible avec les mesures faites sur certains IDPs (Quirico et al., 2005; Brunetto et al., 2011; Dobrica et al., 2011)). Pour une excitatrice à 514 nm, certains IDPs et certaines micro-météorites antarctiques présentent des spectres dépourvus de fluorescence, avec une bande G présentant une position et une largeur compatible avec celle des résidus. Cet accord est également retrouvé pour les spectres acquis à 244 nm (Figure 4.24). L’emploi de ces deux excitatrices permet de lever l’ambiguïté intrinsèque à cette méthode de spectrométrie résonante, qui ne sonde pour une excitatrice donnée qu’une fraction du matériau (Ferrari et al. 2001).

5 Conclusions

Les simulations expérimentales menées sur la dégradation thermique de matériaux modèles riches en azote de type tholins, nous permettent d'énoncer les conclusions suivantes :

1. Les expériences de thermodégradation de tholins montrent que sur une échelle de temps de celle du laboratoire il n'est pas possible de produire des résidus à faible ($< 4\%$) teneur en azote qui satisfassent aux caractéristiques de composition et de structure de la MOI chondritique.
2. A contrario, certains résidus formés ont des propriétés compatibles avec la matière organique macromoléculaire présentes dans certains IDPs stratosphériques et certaines micro-météorites Antarctiques.
3. Les effets cinétiques des processus de thermodégradations n'ont pas été explorés dans cette thèse faute de temps. En considérant un chauffage nébulaire de durée équivalente au temps des expériences, ou considérant une absence d'effet cinétique sur l'évolution de la composition élémentaire et chimique, il est suggéré que les précurseurs de la MOI chondritique avaient une teneur en azote équivalente à la teneur actuelle de la MOI.
4. La prise en compte des effets cinétiques dans une étude future impliquera des mesures résolues dans le temps sur des échelles de temps allant de l'heure à plusieurs mois. Elle impliquera également de considérer des études sur des temps très court pour simuler les effets d'onde de choc, par des mesures avec des canons à poudre.

Conclusion générale

Le travail réalisé au cours de ma thèse a d'abord porté sur la caractérisation de matériaux organiques synthétiques, modèles de cosmomatériaux organiques, principalement par spectrométrie de masse à haute résolution. Cette caractérisation a permis d'apporter de nouvelles informations concernant la structure, mais surtout la composition des polymères de HCN. Il a aussi été montré que, bien que plus simples que les tholins, les polymères de HCN présentent une diversité moléculaire importante et qu'ils ne se limitent pas à de simples additions de monomères par un processus de polymérisation linéaire. Au contraire la réorganisation s'effectue au cours de la polymérisation, pouvant amener à la formation de composés aromatiques. Cette étude par spectrométrie de masse, s'appuyant sur les résultats d'autres techniques comme la spectroscopie infrarouge et les analyses élémentaires, permet de mieux contraindre les attributions de formules brutes réalisées grâce aux masses exactes mesurées avec l'Orbitrap.

Une étude de spectrométrie de masse en tandem à haute résolution (MS/HRMS), nous a permis de commencer à explorer la structure des molécules du polymère de HCN en plus de la description de leur diversité. Pour cela, certains ions du polymère ont été soumis à une dissociation collisionnelle (CID), et les pertes de fragments neutres qui en découlent ont été interprétées. Afin de permettre une meilleure compréhension de ces mécanismes de fragmentation, des molécules standard ont été analysées en suivant le même protocole et leurs signatures de fragmentation ont été reliées à leurs structures. Ceci nous a conduit à pouvoir mieux interpréter les spectres de MS/HRMS des ions du polymère de HCN étudié, et d'éliminer certaines structures de la liste de possibles.

Dans un second temps, je me suis intéressé aux processus de chauffage ayant eu lieu dans la nébuleuse proto-solaire et ayant affecté la matière alors présente. Le but de ce travail était de placer de nouvelles contraintes sur les compositions des précurseurs de la matière organique aujourd'hui détectée dans les cosmomatériaux que sont les chondrites carbonées et les IDPs.

Pour cela, des simulations expérimentales ont été mises en place afin de tenter de mieux comprendre le comportement de l'azote dans les matériaux organiques macromoléculaires lorsqu'ils sont soumis à des épisodes de chauffage. Des matériaux organiques modèles ont alors été détournés

nés de leur utilisation première (étude des aérosols de Titan ou de l'atmosphère des comètes) afin de mettre en œuvre ces simulations. Les tholins initialement dédiés à l'étude des aérosols de l'atmosphère de Titan ont été choisis, tout comme les polymères de HCN qui sont des composés organiques suspectés dans les environnements cométaires. Le suivi de l'abondance et de la spéciation de l'azote avec la température de chauffe ainsi que celui de la structure polyaromatique de ce matériau modèle ont été effectués grâce à l'analyse des résidus de thermodégradation.

Les résultats, d'un point de vue planétologique, de ces simulations expérimentales, ont montré que la matière organique, résidus d'attaques acides, des chondrites carbonées (les IOMs), ont pu se former à partir d'un précurseur initialement pauvre en azote. En effet, il est impossible de reproduire les abondances en azote observées dans ces IOMs par un processus de thermodégradation. De plus, il semble également impossible d'éliminer la quasi totalité de l'azote des résidus de chauffe avant que les fonctions chimiques liées aux chaînes carbonées, les alkyles, soient entièrement éliminées du matériau. Ceci est donc en désaccord avec les spectres acquis sur les cosmomatériaux. Enfin la structure polyaromatique mise en place dans notre matériau modèle à mesure que la température de chauffe augmente, bien que compatible, d'après les mesures Raman à excitatrice visible, avec celle observée dans les IOMs, n'est pas compatible avec la structure des IOMs observée à plus petite échelle grâce à la spectroscopie Raman à excitatrice UV. Les défauts (beaucoup d'azote hétérocyclique par exemple) encore présents dans la structure de nos résidus ne sont pas présents dans les IOM de chondrites carbonées. Le précurseur de l'IOM était donc très probablement pauvre en azote.

Dans un second temps, regardant la fraction organique macromoléculaire des IDPs, il est possible de reproduire leurs compositions élémentaires à partir de notre précurseur modèle riche en azote. De plus, l'évolution des signatures infrarouge de nos résidus de thermodégradation, nous permet de mettre en évidence la possibilité de conserver de l'azote dans le matériau, tout en faisant varier le contenu en aliphatiques. Ceci est en accord avec les spectres infrarouge des IDPs dans lesquels les alkyles, traceurs des chaînes carbonées présentent des signatures très variables en parallèle à des variations très fortes des abondances en azote. Enfin les spectres Raman visible et UV des résidus de nos simulations expérimentales sont compatibles avec ceux des matériaux carbonés des IDPs mais aussi des UCAMMs. Ceci veut dire que, à grande et à petite échelle, la réorganisation des unités polyaromatiques de nos matériaux peut reproduire celle de ces cosmomatériaux. Il semble donc que les phases organiques des IDPs et des UCAMMs se soient formées à partir d'un précurseur différent de celui des IOMs, précurseur pouvant également être riche à très riche en azote. Ceci est également conforté par les analyses élémentaires qui montrent la compatibilité de nos résidus avec la matière organique des IDPs et des UCAMMs, mais leur incompatibilité avec celle des IOMs.

Ceci nous permet donc de dire que dans les premiers temps du système solaire, plusieurs précurseurs organiques de compositions différentes étaient présents, et ont été accrétés dans des régions différentes de la nébuleuse. Les corps parents des chondrites carbonées et ceux des IDPs et des UCAMMS n'ont donc pas accrété la même matière organique, et la matière organique collectée par les IDPs et les UCAMMS est sans équivalent dans les chondrites carbonées. Une hétérogénéité de précurseur organique existait dans la nébuleuse, avant la formation des corps parents.

Perspectives

La caractérisation des matériaux modèle par spectrométrie de masse a permis d'apporter de nouvelles informations sur la diversité et l'organisation des molécules des polymères de HCN. L'utilisation de spectrométrie de masse en tandem a aussi permis de contraindre un peu les structures pouvant être présentes dans ces matériaux. Afin de pousser plus loin la caractérisation de ces analogues organiques, l'utilisation de techniques de séparation isomérique nous permettraient de mieux contraindre la diversité moléculaire de ces matériaux, mais aussi de mieux comprendre les signatures de fragmentation observées en MS/HRMS, nous permettant ainsi de pouvoir identifier certaines structures moléculaires. Dans ce but l'utilisation de la chromatographie en phase liquide ou de la mobilité ionique couplée à la spectrométrie de masse en temps de vol serait intéressante.

Dans un but de compréhension plus globale de l'organisation des molécules des polymères de HCN mais aussi afin d'apporter de nouvelles contraintes sur les processus de polymérisation de ces matériaux, une comparaison détaillée de plusieurs polymères ayant été formés dans des conditions expérimentales différentes, notamment avec différents types de catalyseurs ou de solvants, serait aussi intéressante. Cette étude permettrait de mettre en évidence l'existence des familles décrites dans ce travail au sein de différents polymères de HCN.

En ce qui concerne les implications planétologiques des expériences de thermodégradation et dans l'optique de mieux comprendre ces mécanismes ayant pu avoir eu lieu dans la nébuleuse, la mise en œuvre d'expérience de dégradation thermique avec un suivi de la cinétique d'expulsion de l'azote serait intéressante et nous permettrait d'apporter plus de contraintes sur l'existence de plusieurs précurseurs organiques dans la nébuleuse.

Afin de mieux contraindre la spéciation de l'azote dans nos résidus de carbonisation, il serait intéressant d'utiliser la spectroscopie photoélectronique en rayons X. Celle-ci nous permettrait notamment de mettre en évidence ou non l'existence d'azote hétérocyclique. Dans un but de mieux comprendre le comportement de l'azote comme défauts dans la structure polyaromatique, il serait intéressant d'utiliser des molécules de référence, afin de pousser plus avant l'interpré-

tation des spectres Raman.

Dans la même optique, la caractérisation de la fraction soluble restant éventuellement dans les résidus de chauffe, grâce aux techniques de spectrométrie de masse utilisées dans le chapitre 3, serait intéressante, afin de caractériser cette fraction soluble d'un point de vue moléculaire. Cette étude par spectrométrie de masse devrait aussi être complétée par l'utilisation de la thermogravimétrie couplée à la spectrométrie de masse afin d'identifier les espèces perdues lors de expériences de carbonisation.

Enfin, dans un but de meilleure compréhension des résultats des expériences décrites dans le chapitre 4, une caractérisation plus poussée des phases organiques des IDPs et des UCAMMs, notamment par spectroscopie infrarouge ou par N-XANES, serait très intéressante afin de mieux contraindre la spéciation de l'azote dans les zones enrichies des IDPs.

Table des figures

1.1	Diagramme log/log de la composition élémentaire de la photosphère solaire par rapport à celle des chondrites carbonées de type CI en a (d'après Anders and Grevesse (1989) et Hutchison (2007)). Ce diagramme montre que les chondrites carbonées de types CI ont des compositions très proches de celle du Soleil, ce qui en fait des objets très primitifs. En b la composition d'une météorite différenciée, Bouvante, est également comparée à celle de la photosphère solaire, montrant ainsi la perte de corrélation liée à l'histoire géologique de l'objet.	11
1.2	Classification des météorites selon les critères de composition élémentaire et d'assemblages minéralogiques. Les chondrites carbonées sont encadrées en rouge car elles constituent le matériau le plus primitif du Système Solaire.	12
1.3	Schéma de la nébuleuse solaire montrant les différents processus de mélange, ainsi que les zones de formation des différentes composantes des chondrites (d'après Remusat et al. (2010)).	13
1.4	Compositions isotopiques de l'oxygène dans les chondrites d'après Clayton (2005). TF est la droite de fractionnement terrestre. Les compositions sont indiquées en $\delta^{18}\text{O}$, c'est-à-dire en déviation par rapport à l'abondance des isotopes de l'oxygène dans les océans terrestres (SMOW), servant de référence.	14
1.5	Les deux modèles de structures internes des corps parents des chondrites. Le métamorphisme thermique, et surtout son intensité, va varier en fonction du type de structure, d'après McSween and Patchen (1988).	20
1.6	Répartition des différents composés détectés dans la fraction soluble de la matière organique de la chondrite carbonée Murchison (CM2). La prédominance des acides carboxyliques est clairement visible (d'après Remusat (2005)).	25
1.7	Spectre de masse à haute résolution en mode positif d'ionisation, sur l'extrait de Murchison dans du méthanol. La très grande distribution des molécules détectées est clairement visible jusqu'à des masses de 1000 Da. Ce continuum de molécules pose la question du lien entre la fraction soluble et insoluble (d'après Schmitt-Kopplin et al. (2010)).	27

1.8	Répartition des formules brutes attribuées pour la fraction soluble de Murchison en mode d'ionisation négatif pour différents solvants (en A) et en mode positif pour le méthanol seulement (en C). La majorité (environ 56 %) des molécules contiennent de l'azote, bien que l'azote reste un élément mineur dans la formule brute générale de la fraction soluble $C_{100}H_{155}O_{20}N_3S_2$ (d'après Schmitt-Kopplin et al. (2010)). En C le nombre d'attributions obtenues avec le méthanol en fonctions des atomes inclus dans la structure.	28
1.9	Spectres infrarouges de tholins de type SA98 avant et après attaque acide par HCl, un des acides utilisés lors de la déminéralisation des fragments de matrice des chondrites carbonées pour produire les IOMs. Cette expérience pose la question de l'innocuité de cette procédure sur les fonctions chimiques de l'IOM et dans notre cas sur son effet vis-à-vis des fonctions azotées, d'après (Carrasco et al., 2009).	29
1.10	Spectre de RMN du ^{13}C pour l'IOM de Murchison, mais aussi valable pour celui de Orgueil, d'après (Gardinier et al., 2000).	30
1.11	Spectres infrarouges des IOMs de différentes chondrites carbonées. On remarque aisément l'ubiquité des fonctions méthyles et méthylènes dans ces spectres autour de 2925 cm^{-1} , ainsi que la présence de fonctions oxygénées vers 1705 cm^{-1} (étirement de $C=O$), pouvant être interprétées comme étant des carbonyles, (d'après Orthous-Daunay (2011)). Les bandes à 1600 et 1455 cm^{-1} correspondent respectivement aux aromatiques et aux aliphatiques.	31
1.12	Spectres RMN du ^{13}C de quatre IOMs de chondrites carbonées appartenant à différents types pétrologiques. La principale différence entre ces objets est le rapport aromatique sur aliphatique qui varie. Cependant cette variation ne semble pas corrélée au type pétrologique (d'après Cody and Alexander (2005)).	34
1.13	Formule structurale schématique de l'IOM de Murchison une CM2, reprenant toutes les observations faites sur l'IOM (d'après (Derenne and Robert, 2010)).	35
1.14	Les deux structures en échelle proposées pour les polymères de HCN par Volker (1960) et Umemoto et al. (1987).	43
1.15	Chromatogramme de GC-MS sur les polymères de HCN en présence de TMAH, et les structure identifiées, d'après Minard et al. (1998).	44
1.16	Réacteur PAMPRE, dans lequel les tholins utilisés au cours de mon travail de thèse ont été produits. On remarquera la couleur rose du plasma, liée au gaz majoritaire dans le mélange, l'azote (photographie LATMOS).	46
1.17	Spectre de masse à haute résolution (Orbitrap) du tholins SA90, montrant sa complexité moléculaire, et la nécessité d'utiliser la haute résolution pour analyser ces mélanges complexes (d'après Hörst (2011)).	47

1.18	Image réalisée en microscopie électronique à balayage de tholins de type SA90 (Hadamcik et al. (2009)). L'échelle est donnée en bas à gauche.	48
2.1	Écorché de la trappe Orbitrap. Les deux électrodes externes en forme de tonneau et l'électrode interne en forme de fuseau sont bien visibles. Les ions orbitent autour de l'électrode interne et oscillent le long du plus grand axe de la trappe (z).	55
2.2	Vue en coupe longitudinale du champ électrostatique créé par la forme des deux électrodes. Le point d'injection des ions est indiqué par un \oplus . Les ions injectés vont se déplacer dans le champ électrostatique sous l'influence de la projection des lignes de champ sur l'axe z (figure modifiée d'après Watson and Sparkman (2007)).	56
2.3	Schémas en coupe axiale et longitudinale de l'orbitrap et trajectoire suivie par les ions à l'intérieur de celle-ci. Seuls les mouvements selon l'axe z sont dépendants de la masse des ions (d'après Makarov (2000)).	56
2.4	Schéma du LTQ Orbitrap XL, de la chambre d'ionisation à gauche, à l'analyseur haute résolution en bas à droite. La succession des guides d'ions, de la trappe linéaire et de la C-trap est également montrée. Cette configuration fait de l'Orbitrap un instrument polyvalent permettant l'acquisition de spectres en basse et haute résolution, ainsi que la réalisation d'expériences de spectrométrie de masse en tandem (MS/MS) afin de caractériser les ions du point de vue de leur structure (Figure d'après Thermo Scientific).	57
2.5	Comparaison d'un spectre obtenu avec le LTQ (trappe à ions linéaire) en basse résolution en haut et d'un spectre obtenu avec l'Orbitrap, résolution nominale = 100 000, en bas. L'ion est à la masse exacte $m/z = 165.0882$ et correspond à la formule brute $C_6H_9N_6^+$	58
2.6	Principe de fonctionnement de la source d'ionisation par électrospray (d'après Watson and Sparkman (2007)).	59
2.7	Photographie du capillaire d'arrivée de la solution d'analytes et du capillaire d'entrée dans le spectromètre de masse.	59
2.8	Exemple d'un spectre de MS/MS pour une tholins de type SA98 et un polymère de HCN. L'ion parent, sélectionné au départ, est l'ion de masse 178.0833 Da. Il est activé par collision et fragmenté pour donner des ions fils correspondant à l'ion parent moins la perte d'un fragment neutre dont la masse peut être déterminée très précisément. Par exemple, l'ion de masse 161.0576 Da correspond à l'ion de masse 178 moins une perte de $NH_3 = 17.0257$ Da.	61
2.9	Spectre avant correction en rouge et après correction du niveau de bruit en bleu. À droite l'histogramme de l'occurrence des différentes intensités est montré ainsi que le niveau de coupe utilisé afin de séparer les données de la majeure partie du bruit instrumental.	63

2.10	Spectre avant (en rouge) et après correction du niveau de bruit (en bleu). À droite l'évolution de l'intensité cumulée en %, la majorité de l'intensité est donc bien conservée dans le spectre corrigé (>90%).	63
2.11	Succession des modules permettant au programme IDMOL d'attribuer des formules brutes aux masses exactes mesurées dans le spectre Orbitrap (modifiée d'après Hörst (2011)).	64
2.12	Modèle mécanique de l'oscillateur harmonique avec la force de rappel \vec{F} et la distance r , le ressort ayant pour constante de raideur k (d'après Poilblanc and Crasnier (2006)).	67
2.13	Modèle de l'oscillateur harmonique, énergie potentielle de forme parabolique associée, fonction d'onde et probabilité de présence des noyaux en fonction de l'écart à la distance internucléaire au repos r_e (d'après Poilblanc and Crasnier (2006)).	68
2.14	Correction de la ligne de base locale dans les spectres infrarouges, exemple pour les fonctions alkyles. La ligne de base est calculée par une interpolation splinienne entre trois points avant et trois points après la bande d'intérêt. Elle est ensuite simplement soustraite au spectre, permettant alors l'obtention de spectres plus facilement ajustables.	71
2.15	Ajustement du spectre infrarouge de la fraction insoluble d'un tholins SA90, dans la région des étirements des fonctions alkyles. Le code de couleur permet de différencier les différentes fonctionnalités.	72
2.16	Ajustement du spectre infrarouge d'un tholins SA90, dans la région des étirements des fonctions nitriles et isonitriles. Le code de couleur permet de différencier les différentes contributions.	73
2.17	Spectre Raman théorique montrant la raie Rayleigh correspondant à la diffusion élastique et les raies Stokes et anti-Stokes à gauche et à droite respectivement de la Rayleigh. Les Raies Stokes sont plus intenses car le peuplement du niveau fondamental est supérieur à celui du premier état excité.	74
2.18	Principe de l'effet Raman avec de gauche à droite la diffusion Rayleigh, la diffusion Stokes et la diffusion anti-Stokes	75
2.19	Modes de vibration reliés aux bandes des spectres Raman de matériaux carbonés. La bande G est attribuée au mode de symétrie E_{2g2} correspondant à des mouvements de pliages des liaisons carbone-carbone conjuguées localisée soient dans des cycles, soit dans des chaînes oléfiniques. La bande D quant à elle est attribuée au mode de symétrie A_{1g} correspondant au mode de respiration des cycles aromatiques, Ferrari and Robertson (2000).	78

2.20	Ajustement des spectres Raman par un double profil de bande. la bande D est ajustée par une lorentzienne et la bande G par un profil de Breit-Wigner-Fano (Bonal et al. (2007)).	79
2.21	Vue en coupe de la cellule environnementale développée au laboratoire. Le chemin optique est laissé libre pour permettre l'acquisition de spectres en transmission est bien visible ici, ainsi que les supports d'échantillon (Dessin Olivier Brissaud).	80
2.22	Les échantillons sont disposés dans des creusets en céramique avant d'être placés dans le four, une pièce de 1 euro donne l'échelle.	81
2.23	Instrument utilisé pour réaliser les dosages élémentaires sur les résidus de chauffe ainsi que les matériaux modèles initiaux. Il s'agit d'un analyseur élémentaire NC 2500 de CE Instruments.	82
2.24	L'échantillon à analyser est placé dans une capsule en argent. Celle-ci est compactée sous forme d'une petite boulette avant d'être introduite dans l'analyseur pour y être brûlée.	82
2.25	Droites d'étalonnage obtenues lors de la calibration de l'instrument pour les analyses élémentaires.	83
3.1	Évolution de la couleur du polymère de HCN à mesure que le processus de polymérisation progresse. On voit nettement la couleur évoluer du jaune vers le noir. A : 1 jour, B : 4 jours et C : 6 jours de polymérisation.	87
3.2	Spectre infrarouge d'un tholins de type SA90 et d'un polymère de HCN étudiés lors de ce travail. Les spectres ont été divisés en régions d'intérêt afin de faciliter leur description. La région I correspond aux amines, la régions II aux méthyles, la région III aux nitriles et la région IV, plus complexe, est issue de la contribution de plusieurs types de fonctions dont d'éventuels cycles aromatiques.	88
3.3	Zoom sur la région d'intérêt II des alkyles, montrant la diversité de ces signatures dans les polymères de HCN. Le spectre rouge est celui présenté en Figure 3.2.	89
3.4	Zoom sur la région d'intérêt III des nitriles, montrant la plus faible diversité des nitriles des polymère de HCN par rapport aux tholins. Les signatures infrarouge sont plus fines et le spectre est dominé par une contribution majeure. Les spectres ont été normalisés à la bande à 1600 cm^{-1}	90
3.5	Spectres de masse en mode positif (A) et négatif (B) de polymères de HCN. Ces spectres montrent que des ions sont présents dans les spectres acquis entre 50 et 1000 Da.	93
3.6	Évolution des défauts de masse des pics observés dans le spectre, ainsi que ceux des attributions réalisées grâce à IDMOL. Les évolutions des défauts de masse de polymères théoriques $(\text{HCN})_x$ pur, $(\text{HCNO})_x$ et $(\text{CH}_2)_x$ sont également montrés du fait de leur évolution extrême.	95

3.7	Signatures isotopiques mesurées et calculées (traits verticaux) pour l'ion $C_6H_9N_6^+$ de masse exacte 165.0882 Da. En A le spectre complet et les masses calculées pour l'ion mono-isotopique (avec seulement ^{12}C et ^{14}N) et ses isotopologues, en B un zoom sur l'ion mono-isotopique (^{12}C et ^{14}N) et en C un zoom sur les ions poly-isotopiques (^{13}C et/ou ^{15}N).	96
3.8	Van Krevelen pour les ions positifs. La couleur représente la masse, et la taille des points l'intensité du pic correspondant dans le spectre de masse. Le carré rose correspond à la moyenne sans pondération des rapports H/C et N/C, le cercle rouge représente les moyennes pondérées de ces même rapports et le triangle bleu les rapports issus de l'analyses élémentaire.	98
3.9	Van Krevelen pour les ions négatifs. La couleur représente la masse, et la taille des points l'intensité du pic correspondant dans le spectre de masse. Le carré rose correspond à la moyenne sans pondération des rapport H/C et N/C, le cercle rouge représentent les moyennes pondérées de ces même rapports et le triangle bleu les rapports issus de l'analyses élémentaire.	99
3.10	Distribution en masse et en intensité des 22 familles les plus intenses du spectre en mode positif.	100
3.11	Diagramme des défauts de masse Kendrick normalisés à HCN pour les ions positifs en A et les ions négatifs en B.	102
3.12	MSMS de quelques ions.	103
3.13	MSMS de la masse 109 en A pour le polymère de HCN étudié ici en B pour le diaminomaléonitrile (DAMN) et en C pour le 4(5)-Amino-1H-imidazole-5(4)-carbonitrile et le 3-Amino-4-cyanopyrazole, c'est à dire toir isomère de même formule brute mais de structures différentes.	106
3.14	MSMS successives de la masse 244.	106
3.15	Distribution de l'index hybride = $DBE/(C+N)$ pour toutes les molécules ionisées positivement (carrés bleus) et négativement (cercles rouges).	107
4.1	Comparaison des spectres infrarouges des fractions soluble et insoluble avec le spectre des tholins SA90 brut.	113
4.2	Comparaison des spectres infrarouges des fractions soluble et insoluble avec le spectre des tholins SA90 brut dans la région des nitriles. Les spectres sont normalisés à la bande à $1650cm^{-1}$	113
4.3	Comparaison des spectres infrarouges des tholins SA90 brut et de la somme pondérée des fractions soluble et insoluble.	114

4.4	Rampes de température utilisées lors des expériences de dégradation thermique. la montée en température s'effectue à une vitesse de l'ordre de 10 à 15°/min. La descente en température n'était pas maîtrisée lors de nos expériences, ce qui explique les profils de décroissance observés. Un dispositif de trempe aurait cependant été utile afin de mieux contrôler l'histoire thermique de nos matériaux.	116
4.5	Perte de masse des échantillons de tholins en fonction de la température du palier de thermodégradation. Les masses initiales ont toutes été normalisées à une masse identique de 15mg. Les masses initiales réelles ainsi que les pourcentages de perte de masse sont indiqués pour chaque température.	116
4.6	Évolution des pourcentages atomiques du carbone, de l'azote et de l'hydrogène dans les résidus de chauffe des tholins. L'expulsion des hétéroatomes est un mécanisme classique de la carbonisation, premier stade de l'évolution des matériaux carbonés lors de stress thermiques.	118
4.7	Évolution des rapports élémentaires N/C et H/C pour le tholins initial et les résidus de chauffe. Le rapport H/C diminue drastiquement, alors que la teneur en azote reste relativement élevée.	119
4.8	Évolution des signatures infrarouges des résidus de chauffe par rapport au spectre du tholins SA90 initial. La disparition des signatures des alkyles est observée avant la perte des fonctions azotées de type amine. Les spectres ont été normalisés à la bande à 1600 cm ⁻¹ , sauf le spectre du résidu à 1000°C qui a été normalisé à son absorbance maximale.	119
4.9	Évolution des spectres infrarouges dans la région des alkyles entre le tholins de départ et les résidus de thermodégradation à 300, 500, 700 et 1000°C. Les spectres sont normalisés à la bande à 1600 cm ⁻¹	120
4.10	Évolution des spectres infrarouges dans la région des alkyles entre les tholins de départ en A et le résidu de thermodégradation à 300°C en B. Les gaussiennes d'ajustement sont indiquées avec leurs attributions ainsi que le résidu de l'ajustement.	121
4.11	Évolution de la bande des nitriles du tholins initial (A) au résidu à 300°C (B) et à 500°C (C). Les gaussiennes d'ajustement sont également montrées. L'ajustement de la bande des nitriles à 500°C est essentiellement réalisée grâce à la gaussienne centrée sur 2220cm ⁻¹ , les deux autres ne correspondant à aucune spéciation connue de nitrile.	122
4.12	Évolution de la bande entre 750 et 1850cm ⁻¹ des spectres infrarouges du tholins initial et des résidus de chauffe.	123

4.13	Évolution des spectres Raman visible du tholins de départ vers les résidus de dégradation thermique. À mesure que la température augmente, la position de la bande G augmente, sa largeur diminue et l'intensité de la bande D augmente. Ces variations des paramètres Raman traduisent une croissance des unités polyaromatiques du matériau lors du processus de carbonisation.	124
4.14	Évolution des paramètres de la bande G des spectres Raman des résidus de chauffe de tholins SA90. Les deux paramètres sont très bien corrélés l'un à l'autre lorsque la température augmente.	125
4.15	Évolution de la position de la bande G en fonction de la température. Celle-ci augmente à mesure que la température augmente, ce qui traduit une croissance des unités polyaromatiques.	125
4.16	Évolution de la largeur à mi hauteur de la bande G en fonction de la température. Celle-ci diminue à mesure que la température augmente, ce qui traduit une croissance des unités polyaromatiques (Ferrari and Robertson, 2000).	126
4.17	Évolution du rapport d'intensité des bandes D et G en fonction de la largeur à mi-hauteur de la bande G. Une évolution en deux phases est observée. Dans un premier temps, I_D/I_G augmente, variation observée lors de la carbonisation d'un matériau (Ferrari and Robertson (2000)) Puis, il diminue dans un second temps. Ce comportement est interprété comme étant le signe d'un degré d'ordre structurel croissant.	127
4.18	Spectres Raman UV montrant les bandes du premier et du second ordre pour le tholins initial et les résidus de dégradation. Les fonctions nitriles présentent encore des signatures dans le résidu de chauffe à 700°C, ce qui montre bien que l'azote est encore présent en quantité non négligeable à ces hautes températures.	127
4.19	Spectre Raman et son ajustement pour le résidu de chauffe à 300°C avec une forte rampe de température (300°/min.)	128
4.20	Ajustement du spectre infrarouge de la fraction insoluble d'un tholins SA90, dans la région des étirements des fonctions alkyles.	130
4.21	comparaison des contenus en aliphatiques de la fraction insoluble des tholins SA90 avec le contenu en aliphatique du résidu de chauffe à 300°C.	131
4.22	Évolution de l'importance des méthyles et des méthylènes en fonction du temps de chauffe pour des températures de 250 et 300°C.	134
4.23	Comparaison des rapports atomiques H/C et N/C dans les résidus de chauffe de tholins à 300 et 500°C avec les rapports mesurés dans les cosmomatériaux de type IOM de chondrites carbonées, IDPs et particules Stardust.	136

4.24 Comparaison de spectres Raman UV des résidus de dégradation à 500 et 700°C avec un spectres d’UCAMM, un spectre d’IDP et un spectre de l’IOM d’Alais (Dobrica (2010)). Les signatures Raman de la matière organique de l’IDP et de l’UCAMM sont bien reproduites, y compris la bande des nitriles. En revanche le spectre d’Alais n’est pas reproduit. 138

Liste des tableaux

1.1	Synthèse des caractéristiques de la texture des chondrites carbonées (d'après Grady et al. (2000) et Rubin (2000) et Scott et al. (1993) pour la taille de chondres). La définition des sous-groupes est liée aux compositions élémentaires et des assemblages minéralogiques des chondrites. Le type pétrologique est lui relié aux abondances de chondres et de matrice notamment.	12
1.2	Quantification en % des différentes spéciations du carbone dans les IOMs de Murchison et d'Orgueil par RMN du solide du ^{13}C (d'après (Gardinier et al., 2000)).	33
2.1	Paramètres des cinq gaussiennes d'ajustement de la bande des alkyles.	71
2.2	Paramètres des cinq gaussiennes d'ajustement de la bande des nitriles.	72
2.3	Synthèse des caractéristiques des fours et cellules chauffantes utilisés lors de l'étude de dégradation thermique.	80
3.1	Analyse élémentaire du polymère de HCN étudié lors de ce travail.	92
3.2	Comparaison des rapports atomiques issues de la spectrométrie de masse et pondérés de plusieurs façons avec les rapports issues de l'analyse élémentaire.	99
3.3	Les 14 familles les plus intenses des spectres de masse en mode positif du polymère de HCN, ainsi que le nombre de membres et le membre le plus intense de chaque famille.	101
3.4	Résultats de la mesure de MS/HRMS sur les huit ions sélectionnés, leur formule brute, la précision de la mesure, la famille et le fragment majoritaire.	104
4.1	Table des signatures IR observées dans les tholins SA90 et leurs fractions soluble et insoluble. Les régions font référence aux régions définies sur le spectre en Figure 4.1.	112
4.2	Table des attributions des signatures des nitriles observées dans les tholins SA90 et leurs fractions soluble et insoluble (Carrasco et al. (2009)).	114
4.3	Conditions expérimentales lors des dégradations thermiques.	115

- 4.4 Comparaison des rapports élémentaires atomiques H/C et N/C entre l'étude publiée par Quirico et al 2008 et celle réalisée lors de ce travail. Le bon accord trouvé entre les deux démontre, outre la reproductibilité du processus de synthèse des tholins, la bonne qualité des analyses élémentaires présentées ici. 117
- 4.5 Synthèse des résultats obtenus lors de la dégradation thermique des tholins, conduisant à l'interprétation de l'évolution physico-chimique de ces derniers. . . 129
- 4.6 Formules semi-développées des fonctions chimiques évoquées dans le manuscrit. . 180

Bibliographie

- Abreu, N. and A. Brearley (2010). Early solar system processes recorded in the matrices of two highly pristine cr3 carbonaceous chondrites, met 00426 and que 99177. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 74(3), 1146 – 1171.
- Aleon, J., C. Engrand, F. Robert, and M. Chaussidon (2001, December). Clues to the origin of interplanetary dust particles from the isotopic study of their hydrogen-bearing phases. *Geochimica and Cosmochimica Acta* 65, 4399–4412.
- Aleon, J., F. Robert, M. Chaussidon, and B. Marty (2003). Nitrogen isotopic composition of macromolecular organic matter in interplanetary dust particles. *Geochimica and Cosmochimica Acta* 67, 3773–3783.
- Alexander, C. M., S. S. Russell, J. W. Arden, R. D. Ash, M. M. Grady, and C. T. Pillinger (1998, July). The origin of chondritic macromolecular organic matter : A carbon and nitrogen isotope study. *Meteoritics and Planetary Science* 33, 603–622.
- Alexander, C. M. O. ., S. D. Newsome, M. L. Fogel, L. R. Nittler, H. Busemann, and G. D. Cody (2010, August). Deuterium enrichments in chondritic macromolecular material : Implications for the origin and evolution of organics, water and asteroids. *Geochimica and Cosmochimica Acta* 74, 4417–4437.
- Alexander, C. M. O., M. Fogel, H. Yabuta, and G. D. Cody (2007, SEP 1). The origin and evolution of chondrites recorded in the elemental and isotopic compositions of their macromolecular organic matter. *GEOCHIMICA ET COSMOCHIMICA ACTA* 71(17), 4380–4403.
- Amari, S., E. Anders, A. Virag, and E. Zinner (1990, MAY 17). Interstellar Graphite in Meteorites. *Nature* 345(6272), 238–240.
- Anders, E., R. Hayatsu, and M. H. Studier (1973, November). Organic Compounds in Meteorites. *Science* 182, 781–790.
- Anders, E. and E. Zinner (1993, SEP). Interstellar Grains in Primitive Meteorites - Diamond, Silicon-Carbide, and Graphite. *METEORITICS* 28(4), 490–514.

- Anders, G. and N. Grevesse (1989). Abundances of the elements : Meteoritic and solar. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 53(1), 197 – 214.
- Apai, D. and D. Lauretta (2010). *Protoplanetary dust : astrophysical and cosmochemical perspectives*. Cambridge planetary science series. Cambridge University Press.
- Beck, P., H. Yabuta, T. Atou, E. Quirico, Z. Yoldi-Martinez, A. Guillot, L. Bonal, G. Montagnac, Schmitt, B., and G. Montes-Hernandez (2011, AUG). Co-evolution of Chondritic Organics and Minerals During Impact Metamorphism. *Meteoritical Society Meeting 2011*.
- Beny-Bassez, C. and J. Rouzaud (1985). Characterization of Carbonaceous Materials by Correlated Electron and Optical Microscopy and Raman Microspectroscopy. *Scanning Electron Microscopy* (Part 1), 119–132.
- Beyssac, O., J. Rouzaud, B. Goffe, F. Brunet, and C. Chopin (2002, APR). Graphitization in a high-pressure, low-temperature metamorphic gradient : a Raman microspectroscopy and HRTEM study. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 143(1), 19–31.
- Binet, L., D. Gourier, S. Derenne, and F. Robert (2002, December). Heterogeneous distribution of paramagnetic radicals in insoluble organic matter from the Orgueil and Murchison meteorites. *Geochimica and Cosmochimica Acta* 66, 4177–4186.
- Binet, L., D. Gourier, S. Derenne, F. Robert, and I. Ciofini (2004, February). Occurrence of abundant diradicaloid moieties in the insoluble organic matter from the Orgueil and Murchison meteorites : a fingerprint of its extraterrestrial origin? *Geochimica and Cosmochimica Acta* 68, 881–891.
- Bischoff, A. (1998, September). Aqueous alteration of carbonaceous chondrites : Evidence for preaccretionary alteration. A review. *Meteoritics and Planetary Science* 33, 1113–1122.
- Bonal, L., M. Bourot-Denise, E. Quirico, G. Montagnac, and E. Lewin (2007, MAR 15). Organic matter and metamorphic history of CO chondrites. *GEOCHIMICA ET COSMOCHIMICA ACTA* 71(6), 1605–1623.
- Bonal, L., E. Quirico, M. Bourot-Denise, and G. Montagnac (2006, APR 1). Determination of the petrologic type of CV3 chondrites by Raman spectroscopy of included organic matter. *GEOCHIMICA ET COSMOCHIMICA ACTA* 70(7), 1849–1863.
- Botta, O. and J. L. Bada (2002). Extraterrestrial organic compounds in meteorites. *Surveys in Geophysics* 23, 411–467.
- Boudou, J.-P., A. Schimmelmann, M. Ader, M. Mastalerz, M. Sebil, and L. Gengembre (2008, February). Organic nitrogen chemistry during low-grade metamorphism. *Geochimica and Cosmochimica Acta* 72, 1199–1221.

- Bradley, J., Z. R. Dai, R. Erni, N. Browning, G. Graham, P. Weber, J. Smith, I. Hutcheon, H. Ishii, S. Bajt, C. Floss, F. Stadermann, and S. Sandford (2005, January). An Astronomical 2175 Å Feature in Interplanetary Dust Particles. *Science* 307, 244–247.
- Bradley, J. P. (1994, August). Chemically Anomalous, Preaccretionally Irradiated Grains in Interplanetary Dust From Comets. *Science* 265, 925–929.
- Brearley, A. J. and R. H. Jones (1998). Chondritic meteorites. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* 36(1), 3.1–3.398.
- Brownlee, D., D. Tomandl, and P. Hodge (1976). Extraterrestrial particles in the stratosphere. In H. Elsässer and H. Fechting (Eds.), *Interplanetary Dust and Zodiacal Light*, Volume 48 of *Lecture Notes in Physics*, pp. 279–283. Springer Berlin / Heidelberg.
- Brunetto, R., J. Borg, E. Dartois, F. J. M. Rietmeijer, F. Grossemy, C. Sandt, L. L. S. d’Hendecourt, A. Rotundi, P. Dumas, Z. Djouadi, and F. Jamme (2011, APR). Mid-IR, Far-IR, Raman micro-spectroscopy, and FESEM-EDX study of IDP L2021C5 : Clues to its origin. *ICARUS* 212(2), 896–910.
- Budil, D., J. Roebber, S. Liebman, and C. Matthews (2003). Multifrequency electron spin resonance detection of solid-state organic free radicals in HCN polymer and a titan tholin. *Astrobiology* 3(2), 323–329.
- Bullock, E. S., M. Gounelle, D. S. Lauretta, M. M. Grady, and S. S. Russell (2005, May). Mineralogy and texture of Fe-Ni sulfides in CI1 chondrites : Clues to the extent of aqueous alteration on the CI1 parent body. *Geochimica and Cosmochimica Acta* 69, 2687–2700.
- Bunch, T. E. and R. S. Rajan (1988). *Meteorite regolithic breccias*, pp. 144–164.
- Busemann, H., S. Bajt, N. Spring, and L. Nittler (2011, AUG). Synchrotron Fourier Transform Infrared Spectroscopy on Fragments of Interplanetary Dust Particles (IDPS). *Meteoritical Society Meeting 2011*.
- Busemann, H., A. F. Young, C. M. O’D. Alexander, P. Hoppe, S. Mukhopadhyay, and L. R. Nittler (2006, May). Interstellar Chemistry Recorded in Organic Matter from Primitive Meteorites. *Science* 312, 727–730.
- Cameron, A. (1962). The formation of the sun and planets. *Icarus* 1(1-6), 13 – 69.
- Carrasco, N., I. Schmitz-Afonso, J.-Y. Bonnet, E. Quirico, R. Thissen, O. Dutuit, A. Bagag, O. Laprévotte, A. Buch, A. Giuliani, G. Adandé, F. Ouni, E. Hadamcik, C. Szopa, and G. Cernogora (2009). Chemical Characterization of Titan’s Tholins : Solubility, Morphology and Molecular Structure Revisited. *The Journal of Physical Chemistry A* 113(42), 11195–11203.

- Carrasco, N., I. Schmitz-Afonso, J.-Y. Bonnet, E. Quirico, R. Thissen, O. Dutuit, A. Bagag, O. Laprévote, A. Buch, A. Giuliani, G. Adandé, F. Ouni, E. Hadamcik, C. Szopa, and G. Cernogora (2009, September). Chemical characterization of titan's tholins : Solubility, morphology and molecular structure revisited. *Journal of Physical Chemistry A* *113*, 11195–11203.
- Ciesla, F. (2009). Two-dimensional transport of solids in viscous protoplanetary disks. *Icarus* *200*(2), 655 – 671.
- Ciesla, F. J., D. S. Lauretta, B. A. Cohen, and L. L. Hood (2003, January). A Nebular Origin for Chondritic Fine-Grained Phyllosilicates. *Science* *299*, 549–552.
- Clayton, R. (2005). Oxygen isotopes in meteorites. In E. in Chief : Heinrich D. Holland and K. K. Turekian (Eds.), *Treatise on Geochemistry*, pp. 129 – 142. Pergamon.
- Cody, G. D. and C. M. O. . Alexander (2005, February). NMR studies of chemical structural variation of insoluble organic matter from different carbonaceous chondrite groups. *Geochimica and Cosmochimica Acta* *69*, 1085–1097.
- Cody, G. D., C. M. O. Alexander, and F. Tera (2002, May). Solid-state (^1H and ^{13}C) nuclear magnetic resonance spectroscopy of insoluble organic residue in the Murchison meteorite : a self-consistent quantitative analysis. *Geochimica and Cosmochimica Acta* *66*, 1851–1865.
- Coll, P., J.-M. Bernard, R. Navarro-González, and F. Raulin (2003, November). Oxirane : An Exotic Oxygenated Organic Compound on Titan ? *Astrophysical Journal* *598*, 700–703.
- Coll, P., S. Ramirez, R. Navarro-Gonzalez, and F. Raulin (2001). Chemical and optical behaviour of tholins, laboratory analogues of Titan aerosols. Volume 27 of *Advances in Space Research-Series*, pp. 289–297.
- Cooper, G. W. and J. R. Cronin (1995, March). Linear and cyclic aliphatic carboxamides of the Murchison meteorite : Hydrolyzable derivatives of amino acids and other carboxylic acids. *Geochimica and Cosmochimica Acta* *59*, 1003–1015.
- Cooper, G. W., W. M. Onwo, and J. R. Cronin (1992, November). Alkyl phosphonic acids and sulfonic acids in the Murchison meteorite. *Geochimica and Cosmochimica Acta* *56*, 4109–4115.
- Cooper, G. W., M. H. Thiemens, T. L. Jackson, and S. Chang (1997, August). Sulfur and Hydrogen Isotope Anomalies in Meteorite Sulfonic Acids. *Science* *277*, 1072.
- Cottin, H. and N. Fray (2008, July). Distributed Sources in Comets. *Space Science Reviews* *138*, 179–197.

- Cronin, J., G. Cooper, and S. Pizzarello (1995). Characteristics and formation of amino acids and hydroxy acids of the murchison meteorite. *Advances in Space Research* 15(3), 91 – 97.
- Cronin, J. R. and C. B. Moore (1976, July). Amino acids of the Nogoya and Mokoia carbonaceous chondrites. *Geochimica and Cosmochimica Acta* 40, 853–857.
- Cronin, J. R. and S. Pizzarello (1983). Amino acids in meteorites. *Advances in Space Research* 3, 5–18.
- Cronin, J. R. and S. Pizzarello (1990, October). Aliphatic hydrocarbons of the Murchison meteorite. *Geochimica and Cosmochimica Acta* 54, 2859–2868.
- Cronin, J. R. and S. Pizzarello (1997). Enantiomeric excesses in meteoritic amino acids. *Science* 275, 951–955.
- Cronin, J. R., S. Pizzarello, and D. P. Cruikshank (1988). *Organic matter in carbonaceous chondrites, planetary satellites, asteroids and comets*, pp. 819–857.
- Cronin, J. R., S. Pizzarello, S. Epstein, and R. V. Krishnamurthy (1993, October). Molecular and isotopic analyses of the hydroxy acids, dicarboxylic acids, and hydroxydicarboxylic acids of the Murchison meteorite. *Geochimica and Cosmochimica Acta* 57, 4745.
- Cronin, J. R., S. Pizzarello, and J. S. Frye (1987, February). ^{13}C NMR spectroscopy of the insoluble carbon of carbonaceous chondrites. *Geochimica and Cosmochimica Acta* 51, 299–303.
- Dartois, E., O. Marco, G. M. Muñoz-Caro, K. Brooks, D. Deboffle, and L. d’Hendecourt (2004, August). Organic matter in Seyfert 2 nuclei : Comparison with our Galactic center lines of sight. *Astronomy and Astrophysics* 423, 549–558.
- Dartois, E., G. M. Muñoz Caro, D. Deboffle, and L. d’Hendecourt (2004, August). Diffuse interstellar medium organic polymers. Photoproduction of the 3.4, 6.85 and 7.25 μm features. *Astronomy and Astrophysics* 423, L33–L36.
- Dartois, E., G. M. Muñoz Caro, D. Deboffle, G. Montagnac, and L. D’Hendecourt (2005, March). Ultraviolet photoproduction of ISM dust. Laboratory characterisation and astrophysical relevance. *Astronomy and Astrophysics* 432, 895–908.
- De Gregorio, B. T., R. M. Stroud, L. R. Nittler, C. M. O. Alexander, A. L. D. Kilcoyne, and T. J. Zega (2010, AUG 1). Isotopic anomalies in organic nanoglobules from Comet 81P/Wild 2 : Comparison to Murchison nanoglobules and isotopic anomalies induced in terrestrial organics by electron irradiation. *Geochimica ET Cosmochimica Acta* 74(15), 4454–4470.

- de Leuw, S., A. E. Rubin, A. K. Schmitt, and J. T. Wasson (2009, December). ^{53}Mn - ^{53}Cr systematics of carbonates in CM chondrites : Implications for the timing and duration of aqueous alteration. *Geochimica and Cosmochimica Acta* 73, 7433–7442.
- Debes, J. H., A. J. Weinberger, and G. Schneider (2008, February). Complex Organic Materials in the Circumstellar Disk of HR 4796A. *Astrophysical Journal* 673, L191–L194.
- Derek W. G., S., L. Jie, P. H. Benoit, J. M. DeHart, and G. E. Lofgren (1992). A compositional classification scheme for meteoritic chondrules. *Nature* 357, 207 – 210.
- Derenne, S., E. Quirico, C. Szopa, G. Cernogora, B. Schmidt, V. Less, and P. F. McMillan (2008, March). New Insights in Tholin Chemical Structure Using Solid State ^{13}C and ^{15}N NMR Spectroscopy. In *Lunar and Planetary Institute Conference Abstracts*, Volume 39 of *Lunar and Planetary Institute Conference Abstracts*, pp. 1840–+.
- Derenne, S. and F. Robert (2010, SEP). Model of molecular structure of the insoluble organic matter isolated from Murchison meteorite. *METEORITICS & PLANETARY SCIENCE* 45(9), 1461–1475.
- Derenne, S., F. Robert, L. Binet, D. Gourier, J.-N. Rouzaud, and C. Largeau (2002, March). Use of Combined Spectroscopic and Microscopic Tools for Deciphering the Chemical Structure and Origin of the Insoluble Organic Matter in the Orgueil and Murchison Meteorites. In *Lunar and Planetary Institute Science Conference Abstracts*, Volume 33 of *Lunar and Planetary Inst. Technical Report*, pp. 1182.
- Derenne, S., J.-N. Rouzaud, C. Clinard, and R. Robert (2005). Size discontinuity between interstellar and chondritic aromatic structures : A high-resolution transmission electron microscopy study. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 69(15), 3911 – 3917.
- Dermott, S. F., S. Jayaraman, Y. L. Xu, B. Å. S. Gustafson, and J. C. Liou (1994, June). A circumsolar ring of asteroidal dust in resonant lock with the Earth. *Nature* 369, 719–723.
- Despois, D., J. Crovisier, D. Bockelee-Morvan, E. Gerard, and J. Schraml (1986, May). Observations of hydrogen cyanide in comet halley. *Astronomy and Astrophysics* 160, L11+.
- Dibeler, V. and C. Eu (1945). Metastable Ions with the Mass Spectrometer. *Physical Review* 68, 54–55.
- Dobrica, E. (2010, Sept). Micrométéorites CONCORDIA : Des Neiges Antarctiques aux Glaces Cométaires.
- Dobrica, E., C. Engrand, E. Quirico, G. Montagnac, and J. Duprat (2011). Raman characterization of carbonaceous matter in CONCORDIA Antarctic micrometeorites. *Meteoritics and Planetary Sciences*.

- Durand, B. (1980). *Kerogen : insoluble organic matter from sedimentary rocks*. Éditions technip.
- Ehrenfreund, P., D. P. Glavin, O. Botta, G. Cooper, and J. L. Bada (2001, February). Special Feature : Extraterrestrial amino acids in Orgueil and Ivuna : Tracing the parent body of CI type carbonaceous chondrites. *Proceedings of the National Academy of Science* 98, 2138–2141.
- Elsila, J. E., N. P. de Leon, P. R. Buseck, and R. N. Zare (2005, March). Alkylation of polycyclic aromatic hydrocarbons in carbonaceous chondrites. *Geochimica and Cosmochimica Acta* 69, 1349–1357.
- Endress, M., E. Zinner, and A. Bischoff (1996, February). Early aqueous activity on primitive meteorite parent bodies. *Nature* 379, 701–703.
- Engel, M. H. and S. A. Macko (1997, September). Isotopic evidence for extraterrestrial non-racemic amino acids in the Murchison meteorite. *Nature* 389, 265–268.
- Engel, M. H., S. A. Macko, and J. A. Silfer (1990, November). Carbon isotope composition of individual amino acids in the Murchison meteorite. *Nature* 348, 47–49.
- Engel, M. H. and B. Nagy (1982, April). Distribution and enantiomeric composition of amino acids in the Murchison meteorite. *Nature* 296, 837–840.
- Epstein, S., R. V. Krishnamurthy, J. R. Cronin, S. Pizzarello, and G. U. Yuen (1987, April). Unusual stable isotope ratios in amino acid and carboxylic acid extracts from the Murchison meteorite. *Nature* 326, 477–479.
- Ferrari, A. and J. Robertson (2000, MAY 15). Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon. *PHYSICAL REVIEW B* 61(20), 14095–14107.
- Ferrari, A. and J. Robertson (2001, AUG 15). Resonant Raman spectroscopy of disordered, amorphous, and diamondlike carbon. *PHYSICAL REVIEW B* 64(7).
- Ferrari, A., S. Rodil, and J. Robertson (2003, APR 15). Interpretation of infrared and Raman spectra of amorphous carbon nitrides. *PHYSICAL REVIEW B* 67(15).
- Ferris, J. (1979). Hcn did not condense to give heteropolypeptides on the primitive earth. *Science* 203(4385), 1135–1137.
- Floss, C., F. Stadermann, J. Bradley, Z. Dai, S. Bajt, and G. Graham (2004, FEB 27). Carbon and nitrogen isotopic anomalies in an anhydrous interplanetary dust particle. *SCIENCE* 303(5662), 1355–1358.
- Floss, C., F. J. Stadermann, A. F. Mertz, and T. J. Bernatowicz (2010, DEC). A NanoSIMS and Auger Nanoprobe investigation of an isotopically primitive interplanetary dust particle

- from the 55P/Tempel-Tuttle targeted stratospheric dust collector. *Meteoritics & Planetary Science* 45(12), 1889–1905.
- Flynn, G. J. (1996). Sources of 10 Micron Interplanetary Dust : the Contribution from the Kuiper Belt. In B. A. S. Gustafson & M. S. Hanner (Ed.), *IAU Colloq. 150 : Physics, Chemistry, and Dynamics of Interplanetary Dust*, Volume 104 of *Astronomical Society of the Pacific Conference Series*, pp. 171.
- Flynn, G. J., L. P. Keller, M. Feser, S. Wirick, and C. Jacobsen (2003, December). The origin of organic matter in the solar system : evidence from the interplanetary dust particles. *Geochimica and Cosmochimica Acta* 67, 4791–4806.
- Ganapathy, R. and D. E. Brownlee (1979). Interplanetary dust : Trace element analysis of individual particles by neutron activation. *Science* 206(4422), 1075–1077.
- Garbow, J. R., J. Schaefer, R. Ludicky, and C. N. Matthews (1987). Detection of secondary amides in hydrogen cyanide polymers by dipolar rotational spin-echo nitrogen-15 nmr. *Macromolecules* 20(2), 305–309.
- Gardinier, A., S. Derenne, F. Robert, F. Behar, C. Largeau, and J. Maquet (2000, December). Solid state CP/MAS ^{13}C NMR of the insoluble organic matter of the Orgueil and Murchison meteorites : quantitative study. *Earth and Planetary Science Letters* 184, 9–21.
- Gay-Lussac, L.-J. (1815). *Annales de Chimie et de Physique* 95, 158.
- Gilmour, I. and C. T. Pillinger (1994, July). Isotopic Compositions of Individual Polycyclic Aromatic Hydrocarbons from the Murchison Meteorite. *Monthly Notices of Royal Astronomy Society* 269, 235.
- Glavin, D. P. and J. P. Dworkin (2009, APR 7). Enrichment of the amino acid L-isovaline by aqueous alteration on CI and CM meteorite parent bodies. *PROCEEDINGS OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE UNITED STATES OF AMERICA* 106(14), 5487–5492.
- Grady, M., A. Graham, and E. Natural History Museum (London (2000). *Catalogue of meteorites : with special reference to those represented in the collection of the Natural History Museum, London*. Number vol. 1. Cambridge University Press.
- Greenberg, M. J. (1984). The structure and evolution of interstellar grains. *Scientific American* 250, 96–107.
- Guimon, R. K., S. J. K. Symes, D. W. G. Sears, and P. H. Benoit (1995, November). Chemical and physical studies of type 3 chondrites XII : The metamorphic history of CV chondrites and their components. *Meteoritics* 30, 704–+.

- Guo, W. and J. M. Eiler (2007, November). Temperatures of aqueous alteration and evidence for methane generation on the parent bodies of the CM chondrites. *Geochimica and Cosmochimica Acta* 71, 5565–5575.
- Hadamcik, E., J.-B. Renard, G. Alcouffe, G. Cernogora, A. Levasseur-Regourd, and C. Szopa (2009). Laboratory light-scattering measurements with titan’s aerosols analogues produced by a dusty plasma. *Planetary and Space Science* 57(13), 1631 – 1641.
- Hayatsu, R. and E. Anders (1981). Organic compounds in meteorites and their origins. In F. L. Boschke (Ed.), *Cosmo- and Geochemistry*, pp. 1.
- Hayatsu, R., S. Matsuoka, E. Anders, R. G. Scott, and M. H. Studier (1977, September). Origin of organic matter in the early solar system. VII - The organic polymer in carbonaceous chondrites. *Geochimica and Cosmochimica Acta* 41, 1325–1339.
- Hayatsu, R., R. Winans, R. Scott, R. McBeth, L. Moore, and M. Studier (1980). Phenolic Ethers in the Organic Polymer of the Murchison Meteorite. *Science* 207(4436), 1202–1204.
- Hayes, J. M. (1967, September). Organic constituents of meteorites—a review. *Geochimica and Cosmochimica Acta* 31, 1395–1440.
- Howard, K. T., G. K. Benedix, P. A. Bland, and G. Cressey (2009, August). Modal mineralogy of CM2 chondrites by X-ray diffraction (PSD-XRD). Part 1 : Total phyllosilicate abundance and the degree of aqueous alteration. *Geochimica and Cosmochimica Acta* 73, 4576–4589.
- Howard, K. T., G. K. Benedix, P. A. Bland, and G. Cressey (2010, September). Modal mineralogy of CV3 chondrites by X-ray diffraction (PSD-XRD). *Geochimica and Cosmochimica Acta* 74, 5084–5097.
- Hörst, S. (2011, Feb). Thèse de doctorat, Post-Cassini investigations of Titan atmospheric chemistry, Université d’Arizona.
- Hughey, C., C. Hendrickson, R. Rodgers, A. Marshall, and K. Qian (2001, OCT 1). Kendrick mass defect spectrum : A compact visual analysis for ultrahigh-resolution broadband mass spectra. *ANALYTICAL CHEMISTRY* 73(19), 4676–4681.
- Huss, G. (2003, SEP). Isotopic anomalies and presolar grains : Probes of nebular processes. *GEOCHIMICA ET COSMOCHIMICA ACTA* 67(18, 1), A163.
- Huss, G. and R. Lewis (1995, JAN). Presolar Diamond, SiC, and Graphite in Primitive Chondrites - Abundances as a Function of Meteorite Class and Petrologic Type. *GEOCHIMICA ET COSMOCHIMICA ACTA* 59(1), 115–160.

- Hutchison, R. (2007). *Meteorites : A Petrologic, Chemical and Isotopic Synthesis*. Cambridge Planetary Science. Cambridge University Press.
- Imanaka, H., B. Khare, J. Elsila, E. Bakes, C. McKay, D. Cruikshank, S. Sugita, T. Matsui, and R. Zare (2004, APR). Laboratory experiments of Titan tholin formed in cold plasma at various pressures : implications for nitrogen-containing polycyclic aromatic compounds in Titan haze. *Icarus* 168(2), 344–366.
- Imanaka, H. and M. A. Smith (2010). Formation of nitrogenated organic aerosols in the titan upper atmosphere. *Proceedings of the National Academy of Sciences* 107(28), 12423–12428.
- Ishii, H. A., J. P. Bradley, Z. R. Dai, M. Chi, A. T. Kearsley, M. J. Burchell, N. D. Browning, and F. Molster (2008, January). Comparison of Comet 81P/Wild 2 Dust with Interplanetary Dust from Comets. *Science* 319, 447–.
- Kebukawa, Y., S. Nakashima, and M. E. Zolensky (2010, JAN). Kinetics of organic matter degradation in the Murchison meteorite for the evaluation of parent-body temperature history. *Meteoritics and Planetary Science* 45(1), 99–113.
- Keller, L. P., S. Messenger, G. J. Flynn, S. Clemett, S. Wirick, and C. Jacobsen (2004, June). The nature of molecular cloud material in interplanetary dust. *Geochimica and Cosmochimica Acta* 68, 2577–2589.
- Keller, L. P., K. L. Thomas, and D. S. McKay (1994, January). Carbon in Primitive Interplanetary Dust Particles. In E. Zolensky, T. L. Wilson, F. J. M. Rietmeijer, & G. J. Flynn (Ed.), *Analysis of Interplanetary Dust Particles*, Volume 310 of *American Institute of Physics Conference Series*, pp. 159.
- Kerridge, J. (1985). Carbon, hydrogen and nitrogen in carbonaceous chondrites : Abundances and isotopic compositions in bulk samples. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 49(8), 1707 – 1714.
- Kerridge, J. F. (1983, August). Isotopic composition of carbonaceous-chondrite kerogen Evidence for an interstellar origin of organic matter in meteorites. *Earth and Planetary Science Letters* 64, 186–200.
- Khare, B., C. Sagan, W. Thompson, E. Arakawa, F. Suits, T. Callcott, M. Williams, S. Shrader, H. Ogino, T. Willingham, and B. Nagy (1984). The organic aerosols of titan. *Advances in Space Research* 4(12), 59 – 68.
- Khare, B. N. and C. Sagan (1979). Organic dust synthesized in reducing environments by ultraviolet radiation or electric discharge. *Astrophysics and Space Science* 65, 309–312.

- Kitajima, F., T. Nakamura, N. Takaoka, and T. Murae (2002). Evaluating the thermal metamorphism of cm chondrites by using the pyrolytic behavior of carbonaceous macromolecular matter. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 66(1), 163 – 172.
- Kolodny, Y., J. F. Kerridge, and I. R. Kaplan (1980, January). Deuterium in carbonaceous chondrites. *Earth and Planetary Science Letters* 46, 149–158.
- Komiya, M., A. Shimoyama, and K. Harada (1993). Examination of organic compounds from insoluble organic matter isolated from some antarctic carbonaceous chondrites by heating experiments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 57(4), 907 – 914.
- Krishnamurthy, R. V., S. Epstein, J. R. Cronin, S. Pizzarello, and G. U. Yuen (1992, November). Isotopic and molecular analyses of hydrocarbons and monocarboxylic acids of the Murchison meteorite. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 56, 4045–4058.
- Kvenvolden, K., J. Lawless, K. Pering, E. Peterson, J. Flores, and C. Ponnampereuma (1970, December). Evidence for Extraterrestrial Amino-acids and Hydrocarbons in the Murchison Meteorite. *Nature* 228, 923–926.
- Lara, L.-M., E. Lellouch, and V. Shematovich (1999, January). Titan’s atmospheric haze : the case for HCN incorporation. *Astronomy and Astrophysique* 341, 312–317.
- Larkin, P., M. Makowski, and N. Colthup (1999, MAY). The form of the normal modes of s-triazine : infrared and Raman spectral analysis and ab initio force field calculations. *Spectrochimica Acta Part A-Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 55(5), 1011–1020.
- Lewis, R., T. Ming, J. Wacker, E. Anders, and E. Steel (1987, MAR 12). Interstellar Diamonds in Meteorites. *NATURE* 326(6109), 160–162.
- Lewis, R. S., B. Srinivasan, and E. Anders (1975, December). Host phase of a strange xenon component in Allende. *Science* 190, 1251–1262.
- Liebman, S., R. Pescerodriguez, and C. Matthews (1994). Organic-Analysis of Hydrogen-Cyanide Polymers - Prebiotic and Extraterrestrial Chemistry. In *Life Sciences and Space Research XXV (4) : Planetary Biology and Origins of Life*, Volume 15 of *Advances in Space Research*, pp. 71–80.
- Liu, S., S. Gangopadhyay, G. Sreenivas, S. Ang, and H. Naseem (1997, MAY 15). Infrared studies of hydrogenated amorphous carbon (a-C :H) and its alloys (n-C :H,N,F). *Physical Review B* 55(19), 13020–13024.
- Lodders, K. and S. Amari (2005). Presolar grains from meteorites : Remnants from the early times of the solar system. *Chemie der Erde - Geochemistry* 65(2), 93 – 166.

- MacDougall, J. D., G. W. Lugmair, and J. F. Kerridge (1984, January). Early solar system aqueous activity - SR isotope evidence from the Orgueil CI meteorite. *Nature* 307, 249–251.
- Makarov, A. (2000). Electrostatic Axially Harmonic Orbital Trapping : A High-Performance Technique of Mass Analysis. *Analytical Chemistry* 72, 1156–1162.
- Mamajanov, I. and J. Herzfeld (2009, APR 7). HCN polymers characterized by solid state NMR : Chains and sheets formed in the neat liquid. *Journal of Chemical Physics* 130(13).
- Marrocchi, Y., S. Derenne, B. Marty, and F. Robert (2005, August). Interlayer trapping of noble gases in insoluble organic matter of primitive meteorites. *Earth and Planetary Science Letters* 236, 569–578.
- Matrajt, G., J. Borg, P. I. Raynal, Z. Djouadi, L. d'Hendecourt, G. Flynn, and D. Deboffle (2004, March). FTIR and Raman analyses of the Tagish Lake meteorite : Relationship with the aliphatic hydrocarbons observed in the Diffuse Interstellar Medium. *Astronomy and Astrophysics* 416, 983–990.
- Matthews, C., R. Ludicky, J. Schaefer, E. Stejskal, and R. McKay (1984). Heteropolypeptides from HYdrogen-Cyanide and Water - Solid-State N-15 NMR Investigations. *Origins of Life and Evolution of the Biosphere* 14 (1-4), 243–250.
- Matthews, C. and R. Moser (1966). Prebiological Protein Synthesis. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* 56(4), 1087–&.
- Matthews, C. and R. Moser (1967). Peptide Synthesis from Hydrogen Cyanide and Water. *NATURE* 215(5107), 1230–&.
- Matthews, C., J. Nelson, P. Varma, and R. Minard (1977). Deuterolysis of amino acid precursors : evidence for hydrogen cyanide polymers as protein ancestors. *Science* 198(4317), 622–625.
- Matthews, C. N. and R. D. Minard (2008, October). Hydrogen cyanide polymers connect cosmochemistry and biochemistry. In *IAU Symposium*, Volume 251 of *IAU Symposium*, pp. 453–458.
- McKay, C. (1996). Elemental composition, solubility, and optical properties of titan's organic haze. *Planetary and Space Science* 44(8), 741 – 747.
- McKay, R. A., J. Schaefer, E. O. Stejskal, R. Ludicky, and C. N. Matthews (1984). Double-cross-polarization detection of labeled chemical bonds in hydrogen cyanide polymerization. *Macromolecules* 17(6), 1124–1130.
- McSween, H. J. and A. Patchen (1988). Thermal metamorphism.

- Messenger, S. (2000, APR 27). Identification of molecular-cloud material in interplanetary dust particles. *NATURE* 404(6781), 968–971.
- Messenger, S., L. Keller, F. Stadermann, R. Walker, and E. Zinner (2003, APR 4). Samples of stars beyond the solar system : Silicate grains in interplanetary dust. *SCIENCE* 300(5616), 105–108.
- Metzler, K., A. Bischoff, and D. Stoeffler (1992, July). Accretionary dust mantles in CM chondrites - Evidence for solar nebula processes. *Geochimica and Cosmochimica Acta* 56, 2873–2897.
- Miller, S. L. and H. C. Urey (1959, July). Organic Compound Synthesis on the Primitive Earth. *Science* 130, 245–251.
- Minard, R., W. Yang, P. Varma, J. Nelson, and C. Matthews (1975). Heteropolypeptides from poly-alpha-cyanoglycine and hydrogen cyanide : a model for the origin of proteins. *Science* 190(4212), 387–389.
- Minard, R. D., P. G. Hatcher, R. C. Gourley, and C. N. Matthews (1998, October). Structural Investigations of Hydrogen Cyanide Polymers : New Insights Using TMAH Thermochemolysis/GC-MS. *Origins of Life and Evolution of the Biosphere* 28, 461–473.
- Morlok, A., A. Bischoff, T. Stephan, C. Floss, E. Zinner, and E. K. Jessberger (2006, November). Brecciation and chemical heterogeneities of CI chondrites. *Geochimica and Cosmochimica Acta* 70, 5371–5394.
- Morse, P. (1929, JUL). Diatomic molecules according to the wave mechanics. II. Vibrational levels. *PHYSICAL REVIEW* 34(1), 57–64.
- Mutsukura, N. and K. Akita (1999, JUL 30). Infrared absorption spectroscopy measurements of amorphous CN_x films prepared in CH₄/N₂ r.f. discharge. *Thin Solid Films* 349(1-2), 115–119.
- Naraoka, H., A. Shimoyama, and K. Harada (2000, December). Isotopic evidence from an Antarctic carbonaceous chondrite for two reaction pathways of extraterrestrial PAH formation. *Earth and Planetary Science Letters* 184, 1–7.
- Neish, C. D., A. Somogyi, J. I. Lunine, and M. A. Smith (2009, MAY). Low temperature hydrolysis of laboratory tholins in ammonia-water solutions : Implications for prebiotic chemistry on Titan. *ICARUS* 201(1), 412–421.
- Neish, C. D., A. Somogyi, and M. A. Smith (2010, APR). Titan’s Primordial Soup : Formation of Amino Acids via Low-Temperature Hydrolysis of Tholins. *ASTROBIOLOGY* 10(3), 337–347.

- Nguyen, M.-J., F. Raulin, P. Coll, S. Derenne, C. Szopa, G. Cernogora, G. Israel, and J.-M. Bernard (2008, JUL 1). From Titan's tholins to Titan's aerosols : Isotopic study and chemical evolution at Titan's surface. *Advances in Space Research* 42(1), 48–53.
- Oró, J., J. Gibert, H. Lichtenstein, S. Wikstrom, and D. A. Flory (1971, March). Amino-acids, Aliphatic and Aromatic Hydrocarbons in the Murchison Meteorite. *Nature* 230, 105–106.
- Orthous-Daunay, F.-R. (2011, April). Thèse de doctorat : Empreinte moléculaire des processus post-accrétionnels dans la matière organique des chondrites carbonées, Université de Grenoble.
- Orthous-Daunay, F. R., E. Quirico, L. Lemelle, P. Beck, V. deAndrade, A. Simionovici, and S. Derenne (2010, DEC 1). Speciation of sulfur in the insoluble organic matter from carbonaceous chondrites by XANES spectroscopy. *EARTH AND PLANETARY SCIENCE LETTERS* 300(3-4), 321–328.
- Patterson, C. (1955). The pb207/pb206 ages of some stone meteorites. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 7(3-4), 151 – 153.
- Patterson, C. (1956). Age of meteorites and the earth. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 10(4), 230 – 237.
- Pernot, P., N. Carrasco, R. Thissen, and I. Schmitz-Afonso (2009). Tholinomics : Chemical Analysis of Nitrogen-Rich Polymers. *Analytical Chemistry*.
- Peucker-Ehrenbrink, B. and B. Schmitz (2001). *Accretion of Extraterrestrial Matter Throughout Earth's History*. Springer.
- Pizzarello, S., G. W. Cooper, and G. J. Flynn (2006). *The Nature and Distribution of the Organic Material in Carbonaceous Chondrites and Interplanetary Dust Particles*.
- Pizzarello, S. and J. R. Cronin (2000, January). Non-racemic amino acids in the Murray and Murchison meteorites. *Geochimica and Cosmochimica Acta* 64, 329–338.
- Pizzarello, S., X. Feng, S. Epstein, and J. R. Cronin (1994, December). Isotopic analyses of nitrogenous compounds from the Murchison meteorite : ammonia, amines, amino acids, and polar hydrocarbons. *Geochimica and Cosmochimica Acta* 58, 5579–5587.
- Pizzarello, S. and W. Holmes (2009, April). Nitrogen-containing compounds in two CR2 meteorites : ¹⁵N composition, molecular distribution and precursor molecules. *Geochimica and Cosmochimica Acta* 73, 2150–2162.
- Pizzarello, S. and Y. Huang (2002, May). Molecular and isotopic analyses of Tagish Lake alkyl dicarboxylic acids. *Meteoritics and Planetary Science* 37, 687–696.

- Pizzarello, S., R. V. Krishnamurthy, S. Epstein, and J. R. Cronin (1991, March). Isotopic analyses of amino acids from the Murchison meteorite. *Geochimica and Cosmochimica Acta* 55, 905–910.
- Poilblanc, R. and F. Crasnier (2006). *Spectroscopies infrarouge et Raman*. Collection Grenoble sciences. EDP Sciences.
- Quirico, E., J. Borg, P.-I. Raynal, G. Montagnac, and L. D’Hendecourt (2005, December). A micro-Raman survey of 10 IDPs and 6 carbonaceous chondrites. *Planetary and Space Science* 53, 1443–1448.
- Quirico, E., G. Montagnac, V. Lees, P. F. McMillan, C. Szopa, G. Cernogora, J.-N. Rouzaud, P. Simon, J.-M. Bernard, P. Coll, N. Fray, R. D. Minard, F. Raulin, B. Reynard, and B. Schmitt (2008, November). New experimental constraints on the composition and structure of tholins. *Icarus* 198, 218–231.
- Quirico, E., J. N. Rouzaud, L. Bonal, and G. Montagnac (2005, May). Maturation grade of coals as revealed by Raman spectroscopy : Progress and problems. *Spectrochimica Acta Part A : Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 61(10), 1386–1425.
- Quirico, E., C. Szopa, G. Cernogora, V. Lees, S. Derenne, P. F. McMillan, G. Montagnac, B. Reynard, J.-N. Rouzaud, N. Fray, P. Coll, F. Raulin, B. Schmitt, and B. Minard (2008, February). Tholins and their relevance for astrophysical issues. In *IAU Symposium*, Volume 251 of *IAU Symposium*, pp. 409–416.
- Raulin, F. (2005). Exo-astrobiological aspects of europa and titan : From observations to speculations. *Space Science Reviews* 116, 471–487.
- Remusat, L. (2005). Thèse de doctorat, Etude moléculaire et isotopique en deutérium de la matière organique insoluble des chondrites carbonées, MUSEUM NATIONAL D’HISTOIRE NATURELLE.
- Remusat, L., S. Derenne, and F. Robert (2005). New insight on aliphatic linkages in the macromolecular organic fraction of orgueil and murchison meteorites through ruthenium tetroxide oxidation. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 69(17), 4377 – 4386.
- Remusat, L., S. Derenne, F. Robert, and H. Knicker (2005). New pyrolytic and spectroscopic data on orgueil and murchison insoluble organic matter : A different origin than soluble ? *Geochimica et Cosmochimica Acta* 69(15), 3919 – 3932.
- Remusat, L., Y. Guan, Y. Wang, and J. M. Eiler (2010, April). Accretion and Preservation of D-rich Organic Particles in Carbonaceous Chondrites : Evidence for Important Transport in the Early Solar System Nebula. *The Astrophysical Journal* 713, 1048–1058.

- Remusat, L., F. Robert, and S. Derenne (2007, NOV). The insoluble organic matter in carbonaceous chondrites : Chemical structure, isotopic composition and origin. *COMPTES RENDUS GEOSCIENCE* 339(14-15), 895–906.
- Remusat, L., F. Robert, A. Meibom, S. Mostefaoui, O. Delpoux, L. Binet, D. Gourier, and S. Derenne (2009, June). Proto-Planetary Disk Chemistry Recorded by D-Rich Organic Radicals in Carbonaceous Chondrites. *The Astrophysical Journal* 698, 2087–2092.
- Robert, F. (2001). The origin of water on earth. *Science* 293(5532), 1056–1058.
- Robert, F. (2002, OCT-NOV). Water and organic matter D/H ratios in the solar system : a record of an early irradiation of the nebula ? *Planetary and Space Science* 50(12-13), 1227–1234.
- Robert, F. and S. Epstein (1982, January). The concentration and isotopic composition of hydrogen, carbon and nitrogen in carbonaceous meteorites. *Geochimica and Cosmochimica Acta* 46, 81–95.
- Robert, F., D. Gautier, and B. Dubrulle (2000, April). The Solar System d/h Ratio : Observations and Theories. *Space Science Reviews* 92, 201–224.
- Rotundi, A. and F. J. M. Rietmeijer (2008, June). Carbon in Meteoroids : Wild 2 Dust Analyses, IDPs and Cometary Dust Analogues. *Earth Moon and Planets* 102, 473–483.
- Rouzaud, J., N. Guechchati, J. Kister, and J. Conard (1991). Structural Characterization of Coalification - Example of Gironville Borehole. *Bulletin de la Societe Geologique de France* 162(2), 201–209.
- Rubin, A. (2000). Petrologic, geochemical and experimental constraints on models of chondrule formation. *Earth-Science Reviews* 50(1-2), 3 – 27.
- Rubin, A. E., J. M. Trigo-Rodríguez, H. Huber, and J. T. Wasson (2007, May). Progressive aqueous alteration of CM carbonaceous chondrites. *Geochimica and Cosmochimica Acta* 71, 2361–2382.
- Sagan, C. and B. N. Khare (1979, January). Tholins - Organic chemistry of interstellar grains and gas. *Nature* 277, 102–107.
- Sagan, C., B. N. Khare, W. R. Thompson, G. D. McDonald, M. R. Wing, J. L. Bada, T. Vo-Dinh, and E. T. Arakawa (1993, September). Polycyclic aromatic hydrocarbons in the atmospheres of Titan and Jupiter. *Astrophysical Journal* 414, 399–405.

- Sandford, S. A., J. Aleon, C. M. O. Alexander, T. Araki, S. Bajt, G. A. Baratta, J. Borg, J. P. Bradley, D. E. Brownlee, J. R. Brucato, M. J. Burchell, H. Busemann, A. Butterworth, S. J. Clemett, G. Cody, L. Colangeli, G. Cooper, L. D'Hendecourt, Z. Djouadi, J. P. Dworkin, G. Ferrini, H. Fleckenstein, G. J. Flynn, I. A. Franchi, M. Fries, M. K. Gilles, D. P. Glavin, M. Gounelle, F. Grossemy, C. Jacobsen, L. P. Keller, A. L. D. Kilcoyne, J. Leitner, G. Matrajt, A. Meibom, V. Mennella, S. Mostefaoui, L. R. Nittler, M. E. Palumbo, D. A. Papanastassiou, F. Robert, A. Rotundi, C. J. Snead, M. K. Spencer, F. J. Stadermann, A. Steele, T. Stephan, P. Tsou, T. Tylliszczak, A. J. Westphal, S. Wirick, B. Wopenka, H. Yabuta, R. N. Zare, and M. E. Zolensky (2006, DEC 15). Organics captured from comet 81P/Wild 2 by the Stardust spacecraft. *Science* *314* (5806), 1720–1724.
- Sandford, S. A., M. P. Bernstein, and J. P. Dworkin (2001, August). Assessment of the interstellar processes leading to deuterium enrichment in meteoritic organics. *Meteoritics and Planetary Science* *36*, 1117–1133.
- Sarker, N., A. Somogyi, J. I. Lunine, and M. A. Smith (2003, December). Titan Aerosol Analogues : Analysis of the Nonvolatile Tholins. *Astrobiology* *3*, 719–726.
- Schaefer, J., E. Stejskal, G. Jacob, and R. McKay (1982). Natural Abundance N-15 NMR of the Solids from the Reaction of HCN and Ammonia. *Applied Spectroscopy* *36*(2), 179–182.
- Schimmelmann, A. (1999, November). D/H isotope ratios of kerogen, bitumen, oil, and water in hydrous pyrolysis of source rocks containing kerogen types-I,-II,IIS, and -III. *Geochimica and Cosmochimica Acta* *63*, 3751–3766.
- Schimmelmann, A., A. L. Sessions, and M. Mastalerz (2006, May). Hydrogen Isotopic (D/H) Composition of Organic Matter During Diagenesis and Thermal Maturation. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences* *34*, 501–533.
- Schmitt-Kopplin, P., Z. Gabelica, R. D. Gougeon, A. Fekete, B. Kanawati, M. Harir, I. Gebefuegi, G. Eckel, and N. Hertkorn (2010, FEB 16). High molecular diversity of extraterrestrial organic matter in Murchison meteorite revealed 40 years after its fall. *PROCEEDINGS OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE UNITED STATES OF AMERICA* *107*(7), 2763–2768.
- Scott, E., K. Keil, and D. Stoffler (1992, DEC). Shock Metamorphism of Carbonaceous Chondrites. *Geochimica et Cosmochimica Acta* *56*(12), 4281–4293.
- Scott, E., S. Love, and A. Krot (1993). Formation of Chondrules and Chondrites in the Protoplanetary Nebula. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences* *21*, 115–149.
- Scott, E. R. (1988). A new kind of primitive chondrite, allan hills 85085. *Earth and Planetary Science Letters* *91* (1-2), 1 – 18.

- Scott, E. R. D. (2007). Chondrites and the protoplanetary disk. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences* 35, 577–620.
- Scott, E. R. D. and A. N. Krot (2005, April). Thermal Processing of Silicate Dust in the Solar Nebula : Clues from Primitive Chondrite Matrices. *The Astrophysical Journal* 623, 571–578.
- Scott, E. R. D. and R. S. Rajan (1981, January). Metallic minerals, thermal histories and parent bodies of some xenolithic, ordinary chondrite meteorites. *Geochimica and Cosmochimica Acta* 45, 53–67.
- Sears, D. W. G. D. and T. Robert (1988). Overview and Classification of Meteorites. *Meteorites and the Early Solar System - University of Arizona Press, Tucson*.
- Sephton, M., C. Pillinger, and I. Gilmour (1998). d13c of free and macromolecular aromatic structures in the murchison meteorite. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 62(10), 1821 – 1828.
- Sephton, M., C. Pillinger, and I. Gilmour (2000). Aromatic moieties in meteoritic macromolecular materials : analyses by hydrous pyrolysis and d13c of individual compounds. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 64(2), 321 – 328.
- Sephton, M., A. Verchovsky, P. Bland, I. Gilmour, M. Grady, and I. Wright (2003). Investigating the variations in carbon and nitrogen isotopes in carbonaceous chondrites. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 67(11), 2093 – 2108.
- Sephton, M. A., C. T. Pillinger, and I. Gilmour (2001, January). Supercritical fluid extraction of the non-polar organic compounds in meteorites. *Planetary and Space Science* 49, 101–106.
- Shimoyama, A., S. Hagishita, and K. Harada (1989, May). Search for nucleic acid bases in antarctic carbonaceous chondrites. *Origins of Life and Evolution of the Biosphere* 19, 469–470.
- Shu, F. H., H. Shang, M. Gounelle, A. E. Glassgold, and T. Lee (2001, February). The Origin of Chondrules and Refractory Inclusions in Chondritic Meteorites. *The Astrophysical Journal* 548, 1029–1050.
- Shu, F. H., H. Shang, and T. Lee (1996, March). Toward an Astrophysical Theory of Chondrites. *Science* 271, 1545–1552.
- Somogyi, A., C.-H. Oh, M. Smith, and J. Lunine (2005). Organic environments on saturn’s moon titan : simulating chemical reactions and analysing products by ft/icr and ion trap mass spectrometry. *Journal of the American Society Mass Spectrometry* 16, 850–859.

- Stoeffler, D., A. Bischoff, V. Buchwald, and A. E. Rubin (1988). *Shock effects in meteorites*, pp. 165–202.
- Studier, M. H., R. Hayatsu, and E. Anders (1972, February). Origin of organic matter in early solar system—V. Further studies of meteoritic hydrocarbons and a discussion of their origin. *Geochimica and Cosmochimica Acta* 36, 189–215.
- Szopa, C., G. Cernogora, L. Boufendi, J. J. Correia, and P. Coll (2006, April). PAMPRE : A dusty plasma experiment for Titan’s tholins production and study. *Planetary and Space Science* 54, 394–404.
- Tang, M. and E. Anders (1988). Isotopic anomalies of ne, xe, and c in meteorites. ii. interstellar diamond and sic : Carriers of exotic noble gases. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 52(5), 1235 – 1244.
- Thomas, K. L., L. P. Keller, G. E. Blanford, and D. S. McKay (1994, January). Quantitative Analyses of Carbon in Anhydrous and Hydrated Interplanetary Dust Particles. In E. Zolensky, T. L. Wilson, F. J. M. Rietmeijer, & G. J. Flynn (Ed.), *Analysis of Interplanetary Dust Particles*, Volume 310 of *American Institute of Physics Conference Series*, pp. 165.
- Thomas, K. L., L. P. Keller, and D. S. McKay (1996). A Comprehensive Study of Major, Minor and Light Element Abundances in Over 100 Interplanetary Dust Particles. In B. A. S. Gustafson & M. S. Hanner (Ed.), *IAU Colloq. 150 : Physics, Chemistry, and Dynamics of Interplanetary Dust*, Volume 104 of *Astronomical Society of the Pacific Conference Series*, pp. 283–+.
- Tomeoka, K. and P. R. Buseck (1985, October). Indicators of aqueous alteration in CM carbonaceous chondrites : Microtextures of a layered mineral containing Fe, S, O and Ni. *Geochimica and Cosmochimica Acta* 49, 2149–2163.
- Tran, B. N., J. C. Joseph, J. P. Ferris, P. D. Persans, and J. J. Chera (2003). Simulation of titan haze formation using a photochemical flow reactor : The optical constants of the polymer. *Icarus* 165(2), 379 – 390.
- Tuinstra, F. and J. Koenig (1970). Raman Spectrum of Graphite. *Journal of Chemical Physics* 53(3), 1126–&.
- Umemoto, K., M. Takahashi, and K. Yokota (1987, September). Studies on the structure of HCN oligomers. *Origins of Life and Evolution of the Biosphere* 17, 283–293.
- Urey, H. and H. Craig (1953). The composition of the stone meteorites and the origin of the meteorites. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 4(1-2), 36 – 82.

- Van Schmus, W. and J. Wood (1967). A chemical-petrologic classification for the chondritic meteorites. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 31(5), 747 – 765.
- Volker, T. H. (1960). Hcn polymers. *Angewandte Chemie International Edition* 72, 379.
- Vuitton, V., J.-Y. Bonnet, M. Frisari, R. Thissen, E. Quirico, O. Dutuit, B. Schmitt, L. Le Roy, N. Fray, H. Cottin, E. Sciamma-O'Brien, N. Carrasco, and C. Szopa (2010). Very high resolution mass spectrometry of HCN polymers and tholins. *FARADAY DISCUSSIONS* 147, 495–508.
- Wang, Y., Y. Huang, C. Alexander, M. Fogel, and G. Cody (2005). Molecular and compound-specific hydrogen isotope analyses of insoluble organic matter from different carbonaceous chondrite groups. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 69(14), 3711 – 3721.
- Wasserburg, G. (1987). Isotopic abundances : inferences on solar system and planetary evolution. *Earth and Planetary Science Letters* 86(2-4), 129 – 173.
- Wasson, J. T. and G. W. Kallemeyn (1988). Compositions of chondrites. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences* 325(1587), 535–544.
- Watson, J. and O. Sparkman (2007). *Introduction to mass spectrometry : instrumentation, applications and strategies for data interpretation*. John Wiley & Sons.
- Weisberg, M. K., M. Prinz, R. N. Clayton, and T. K. Mayeda (1993, April). The CR (Renazzo-type) carbonaceous chondrite group and its implications. *Geochimica and Cosmochimica Acta* 57, 1567–1586.
- Weisberg, M. K., M. Prinz, R. N. Clayton, T. K. Mayeda, M. M. Grady, and C. T. Pillinger (1995, May). The CR chondrite clan. *Antarctic Meteorite Research* 8, 11.
- West, R. and P. Smith (1991). Evidence for aggregate particles in the atmospheres of titan and jupiter. *Icarus* 90(2), 330 – 333.
- Wilson, L., K. Keil, L. B. Browning, A. N. Krot, and W. Bourcier (1999, July). Early aqueous alteration, explosive disruption, and re-processing of asteroids. *Meteoritics and Planetary Science* 34, 541–557.
- Wopenka, B. (1988, May). Raman observations on individual interplanetary dust particles. *Earth and Planetary Science Letters* 88, 221–231.
- Wopenka, B. and J. Pasteris (1993, MAY-JUN). Structural Characterization of Kerogens to Granulite-facies Graphite - Applicability of Raman Microprobe Spectroscopy. *American Mineralogist* 78(5-6), 533–557.

- Wu, Z., R. P. Rodgers, and A. Marshall (2004). Two and three dimensional van krevelen diagrams : a graphical analysis complementary to the kendrick mass plot for sorting elemental compositions of complex organic mixtures based on ultrahigh-resolution broadband fourier transform ion cyclotron resonance mass measurements. *Analytical chemistry* 76(9), 2511–6.
- Yabuta, H., C. M. O'D. Alexander, M. L. Fogel, A. L. D. Kilcoyne, and G. D. Cody (2010, September). A molecular and isotopic study of the macromolecular organic matter of the ungrouped C2 WIS 91600 and its relationship to Tagish Lake and PCA 91008. *Meteoritics and Planetary Science* 45, 1446–1460.
- Yang, J. and S. Epstein (1983, December). Interstellar organic matter in meteorites. *Geochimica and Cosmochimica Acta* 47, 2199–2216.
- Yoneda, S. and L. Grossman (1995). Condensation of $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ liquids from cosmic gases. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 59(16), 3413 – 3444.
- Young, E. D. (2001, October). The hydrology of carbonaceous chondrite parent bodies and the evolution of planet progenitors. *Royal Society of London Philosophical Transactions Series A* 359, 2095.
- Yuen, G., N. Blair, D. J. Des Marais, and S. Chang (1984, January). Carbon isotope composition of low molecular weight hydrocarbons and monocarboxylic acids from Murchison meteorite. *Nature* 307, 252–254.
- Zhang, Z., K. Leinenweber, M. Bauer, L. Garvie, P. McMillan, and G. Wolf (2001, AUG 15). High-pressure bulk synthesis of crystalline $\text{C}_6\text{N}_9\text{H}_3$ center dot HCl : A novel C_3N_4 graphitic derivative. *Journal of the American Chemical Society* 123(32), 7788–7796.
- Zolensky, M., R. Barrett, and L. Browning (1993, July). Mineralogy and composition of matrix and chondrule rims in carbonaceous chondrites. *Geochimica and Cosmochimica Acta* 57, 3123–3148.
- Zolensky, M. E., W. L. Bourcier, and J. L. Gooding (1989, April). Aqueous alteration on the hydrous asteroids - Results of EQ3/6 computer simulations. *Icarus* 78, 411–425.

Appendices A

Fonctions chimiques évoquées dans ce manuscrit

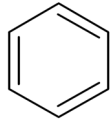
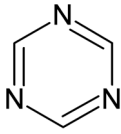
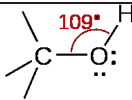
Fonction	Formule semi-développée
Méthyle	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{R}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{H} \end{array}$
Méthylène	$\begin{array}{c} \text{R} \\ \\ \text{R}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{H} \end{array}$
Hydrure	$\begin{array}{c} \text{R} \\ \\ \text{R}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{R} \end{array}$
Amine primaire	$\begin{array}{c} \text{R}' \\ \\ \text{N} \cdots \text{H} \\ \\ \text{H} \end{array}$
Amine secondaire	$\begin{array}{c} \text{R}' \\ \\ \text{N} \cdots \text{H} \\ \\ \text{R}^2 \end{array}$
Nitrile	$\text{R}-\text{C}\equiv\text{N}$
Isonitrile	$\text{R}-\text{N}^+\equiv\text{C}^-$
Aromatique	
Hétéroaromatique	
Alcool	
Acide organique	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{R}-\text{C}-\text{OH} \end{array}$
Éther	$\text{R}-\text{O}-\text{R}'$
Ester	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{R}-\text{C}-\text{OR}' \end{array}$

TABLE 4.6 – Formules semi-développées des fonctions chimiques évoquées dans le manuscrit.

Appendices B

Publications

Les publications issues de mon travail de thèse sont insérées ici.

Chemical Characterization of Titan's Tholins: Solubility, Morphology and Molecular Structure Revisited[†]

N. Carrasco,^{*,‡} I. Schmitz-Afonso,[§] J.-Y. Bonnet,^{||} E. Quirico,^{||} R. Thissen,^{||} Odile Dutuit,^{||} A. Bagag,[§] O. Lapr  v  te,[§] A. Buch,[ ] A. Giuliani,^{#, } Gilles Adandé,^{||} F. Ouni,[ ] E. Hadamcik,[ ] C. Szopa,[ ] and G. Cernogora[ ]

Université de Versailles St-Quentin, UPMC Univ. Paris 06 CNRS/INSU, LATMOS-IPSL, Route des G  tines, 91371 Verrières le Buisson Cedex, France, Institut de Chimie des Substances Naturelles, CNRS, Bât. 27, Avenue de la Terrasse 91198 Gif-sur-Yvette Cedex, France, Laboratoire de Planétologie de Grenoble, CNRS, UJF, UMR 5109, BP 53, 38041 Grenoble Cedex 9, France, Laboratoire de Génie des Procédés et Matériaux, Ecole Centrale Paris, Grande Voie des Vignes - 92295 Chatenay-Malabry Cedex, France, SOLEIL, L'Orme des merisiers, Saint Aubin BP48, 91192 Gif sur Yvette Cedex, France, and Cepia, Institut National de la Recherche Agronomique (INRA), BP 71627, F-44316 Nantes Cedex 3 France

Received: May 20, 2009; Revised Manuscript Received: August 25, 2009

In this work Titan's atmospheric chemistry is simulated using a capacitively coupled plasma radio frequency discharge in a N₂–CH₄ stationary flux. Samples of Titan's tholins are produced in gaseous mixtures containing either 2 or 10% methane before the plasma discharge, covering the methane concentration range measured in Titan's atmosphere. We study their solubility and associated morphology, their infrared spectroscopy signature and the mass distribution of the soluble fraction by mass spectrometry. An important result is to highlight that the previous Titan's tholin solubility studies are inappropriate to fully characterize such a heterogeneous organic matter and we develop a new protocol to evaluate quantitatively tholins solubility. We find that tholins contain up to 35% in mass of molecules soluble in methanol, attached to a hardly insoluble fraction. Methanol is then chosen as a discriminating solvent to characterize the differences between soluble and insoluble species constituting the bulk tholins. No significant morphological change of shape or surface feature is derived from scanning electron microscopy after the extraction of the soluble fraction. This observation suggests a solid structure despite an important porosity of the grains. Infrared spectroscopy is recorded for both fractions. The IR spectra of the bulk, soluble, and insoluble tholins fractions are found to be very similar and reveal identical chemical signatures of nitrogen bearing functions and aliphatic groups. This result confirms that the chemical information collected when analyzing only the soluble fraction provides a valuable insight representative of the bulk material. The soluble fraction is ionized with an atmospheric pressure photoionization source and analyzed by a hybrid mass spectrometer. The congested mass spectra with one peak at every mass unit between 50 and 800 u confirm that the soluble fraction contains a complex mixture of organic molecules. The broad distribution, however, exhibits a regular pattern of mass clusters. Tandem collision induced dissociation analysis is performed in the negative ion mode to retrieve structural information. It reveals that (i) the molecules are ended by methyl, amine and cyanide groups, (ii) a 27 u neutral moiety (most probably HCN) is often released in the fragmentation of tholin anions, and (iii) an ubiquitous ionic fragment at *m/z* 66 is found in all tandem spectra. A tentative structure is proposed for this negative ion.

1. Introduction

Titan, the largest satellite of Saturn, has a dense atmosphere composed of nitrogen (95 to 98%), methane, molecular hydrogen, and traces of hydrocarbons. Several nitrogen-bearing organic compounds such as hydrogen cyanide (HCN), cyanoacetylene (HC₃N), and cyanogen (C₂N₂) have been detected in its atmosphere.^{1,2}

A further chemical growth, initiated by the activation of N₂ and CH₄ is at work, leading to strong interest and relevance for astrobiological questions. The atmospheric chemistry is so active

that it eventually produces macroscopic particles that sediment slowly in the atmosphere, leading to the brownish haze permanently surrounding the satellite. These organic aerosols play an important role in the properties and evolution of Titan's atmosphere.³ Indeed, aerosols absorb a significant fraction of the incoming sunlight, generating an antigreenhouse effect that cools down Titan's surface.⁴ However, information on these aerosols composition, their formation, and their growth is still very limited due to the difficulty to perform observations of Titan's upper atmosphere from the Earth or from space probes.⁵

A complementary strategy to remote observations was developed. The study of Titan's aerosols was refined by producing analogous materials in laboratory, the so-called Titan tholins. The most efficient production methods are plasma discharges in gaseous N₂–CH₄ mixtures.^{6–13} In the present work, the discharge is based on a radio frequency capacitively coupled plasma.¹⁴

[†] Part of the special section "Chemistry: Titan Atmosphere".

* Corresponding author. E-mail: nathalie.carrasco@latmos.ipsl.fr.

[ ] Université de Versailles St-Quentin.

[ ] Institut de Chimie des Substances Naturelles CNRS.

^{||} Laboratoire de Planétologie de Grenoble, CNRS.

[ ] Ecole Centrale Paris.

[ ] SOLEIL.

[ ] Institut National de la Recherche Agronomique.

In this work two different tholin samples have been generated by changing the relative abundance of N_2/CH_4 inlets in the plasma; either 98/2% (SA98) or 90/10% (SA90). They are similar to previous tholin production conditions^{8,14–16} and representative of the methane molar fraction profile measured¹⁷ in Titan's atmosphere.

The aim is very different from previous solubility studies^{8,15,16} that were focused on a possible extrapolation of Titan's aerosols' solubilities with putative liquid interfaces on Titan's surface/subsurfaces or in atmospheric droplets. In this study, the aim is to know whether the laboratory analyses made on the easily accessible soluble fractions are representative or not of the bulk tholins. The choice of the solvent is thus decorrelated from any considerations about the actual solvation processes on Titan's surface. It ensures that the tholins organic matter is significantly partitioned into two phases (soluble or insoluble fractions) to further investigate the morphology and chemical nature of both the solid and dissolved compounds through complementary analyses. To further characterize both soluble and insoluble phases, we first developed a new protocol to evaluate quantitatively the solubility of the samples and we measured the solubility of samples SA98 and SA90 in one polar (methanol) and in one nonpolar (toluene) solvent.

The fractions were further subjected to the following analytical methods:

- Scanning electron microscopy (SEM) was used to evaluate the effect of solubilization on the morphology of the samples.
- Infrared (IR) absorption spectroscopy was used to evaluate the potential chemical partitioning occurring in the SA90 and the SA98 samples when the soluble fraction was separated from the insoluble one.
- Atmospheric pressure photoionization (APPI) coupled with a hybrid quadrupole time-of-flight mass spectrometry (QTOF-MS) was used to evaluate the molecular composition of the soluble fraction of both samples. Further analysis by the tandem collision induced dissociation (CID) method led to structural information concerning the negatively charged ionic species present in the spectrum.

2. Experimental Methods

2.1. PAMPRE Experimental Setup and Tholins Production and Collection. The experimental set up named PAMPRE (French acronym for Production d'Aérosols en Microgravité par Plasma REactifs) was described in detail previously¹⁴ and is summarized here briefly. The plasma is a radio frequency capacitively coupled plasma discharge produced at a 13.56 MHz frequency in a N_2-CH_4 gaseous mixture. The plasma is confined in a cylindrical cage shaped by a metallic grid of 138 mm in diameter and 45 mm length. In the plasma discharge, electrons dissociate and ionize N_2 and CH_4 . This initiates chemical reactions and molecular growth producing hydrocarbons and nitrogen bearing molecules that eventually end up forming solid particles. The produced solid particles are negatively charged and maintained in levitation between the electrodes by electrostatic forces. The charge increases with tholin size. The N_2-CH_4 gaseous mixture is injected continuously into the plasma reactor, as a neutral flow oriented downward. This produces a neutral drag force, which can eject the solid particles out of the plasma discharge. The ejected tholins are trapped in a glass vessel surrounding the metallic cage. When sufficient amounts of tholins are produced (i.e., usually 8 h), the plasma is turned off; the reactor is thoroughly pumped to evacuate potential traces of HCN and other residual gases, then filled with N_2 to atmospheric pressure and opened for solid sample collection.

Under usual conditions, about 0.5 cm³ (~100 mg) of solid material is produced in a run of 8 h. The tholins, which have the appearance of a very fine orange to brown powder, are deposited gently in the glass vessel without any interaction with the substrate. They are collected into microvials for ex-situ analyses.

In this work, the samples were obtained in the following operating conditions: a total pressure of 1 mbar, a flow rate of 55.0 ± 0.1 sccm, and an absorbed radio frequency power of 30 ± 2 W. Two different samples were produced by adjusting the relative flux of N_2 vs CH_4 . The first sample (SA98) was produced with a gaseous mixture containing $2.00 \pm 0.06\%$ of methane, while the second sample (SA90) was produced with a mixture containing $10.0 \pm 0.2\%$ of methane. Experiments were performed at room temperature, which is not representative of Titan's atmosphere low temperature (100–200 K). The influence of temperature on kinetics and mechanisms is beyond this work but is a major concern for further studies on Titan's tholins.

2.2. Scanning Electron Microscopy. The morphology and size of the particles of both samples were investigated by field emission gun scanning electron microscopy (FEG-SEM). Aerosols were deposited on an aluminum plate and coated with a thin layer (20 nm) of gold to make their surface electrically conducting. Then, observations were achieved with an FEG-SEM (JEOL) equipped with an X-ray detector.¹⁸

2.3. Infrared Spectroscopy Analysis. Measurements by infrared spectroscopy were performed on the soluble and insoluble fractions of SA90 and SA98 samples, as well as on acid treated SA90. The sample for soluble fraction spectroscopy was produced as follows. The fine powder (a few milligrams) collected from the PAMPRE setup was put into a polypropylene microtube. Then 1 mL of methanol per mg of tholins was added, and the sample was sonicated for 30 min and centrifugated for 15 min at 800g. The slightly colored soluble fraction was then collected and deposited onto a BaF_2 window, by repeated sequences of droplets deposition and methanol evaporation. The pure sample, as well as the dried powder containing the insoluble fraction were also deposited and crushed between two BaF_2 windows. The final thin film samples were dried at ambient temperature under a low pressure of about 550 mbar for at least 2 h to evaporate the remnant methanol from the samples (soluble and insoluble). Measurements were performed with a micro-FTIR infrared microscope HYPERION3000 (Bruker Inc.) in the spectral range 4000–700 cm⁻¹ with 4 cm⁻¹ spectral resolution.

2.4. Mass Spectrometry: APPI. In this set of experiments, the samples were ionized by the atmospheric pressure photoionization (APPI) technique and analyzed by a hybrid quadrupole-time-of-flight mass spectrometer (Q-star pulsar *i* from Applied Biosystems) with a resolution of 0.15 u in the full mass range (from 50 to 1000 u). The photoionization of soluble fractions took place in the Photospray source (Applied Biosystems) fitted with a Krypton PKS 106 lamp that generates mainly 10.6 eV photons.

The extraction procedure was carried out on both SA98 and SA90 samples. First, 10 mg of tholins was dissolved in 10 mL of solvent (methanol or toluene). Each sample was stirred vigorously with a vortex for 1 h at room temperature and then filtered through a 0.2 μ m Teflon membrane.

The extracted samples were injected into the mass spectrometer by the flow-injection analysis (FIA) method: 20 μ L of solutions was loaded into an injection loop and next eluted with the base solvent at a flow rate of 200 μ L min⁻¹ for methanol and 150 μ L min⁻¹ for toluene. Toluene was used as dopant at 15 μ L min⁻¹ in methanol extracts. Operating

TABLE 1: Tholins Solubility (mg mL⁻¹) Obtained after Partial Dissolution of a Known Amount of Tholins in a Given Amount of Solvent^a

	Coll et al. ⁸	Sarker et al. ¹⁶	this work	McKay ¹⁵
operating conditions	2% CH ₄	2%	2%	10% CH ₄ , 1150 mb
C/N ratio	2.8	1.8	2.3	5.5
solubility in water	ND			
methanol	ND	4.4	0.20	0.5
acetonitrile	4	ND	0.30	0.5
			0.43	ND

^a For each sample, the ratio of C/N retrieved from elementary analysis is indicated. ND: no data available.

parameters were heating temperature = 400 °C, ion source voltage = +1500 V or -1200 V, declustering potential = +10 V or -10 V, focusing potential = +40 V or -50 V (positive or negative potentials were adjusted to produce optimum flux of either positively or negatively charged ions, respectively). Tandem mass spectrometry experiments in negative ion mode were carried out with nitrogen as collision gas and collision energy at -20 or -35 V.

3. Results and Discussions

3.1. Solubility Properties of Tholins in Both Polar and Nonpolar Solvents. Comparison with the Protocol Previously Used in Tholins Solubility Studies. To compare the solubility properties of PAMPRE tholins with the already published literature, we first followed the protocol described in McKay,¹⁵ which can be summarized into four steps: (i) mixing of a known quantity of tholins into a known amount of solvent; (ii) filtration of the cloudy solution; (iii) evaporation of the solvent; (iv) measurement of the mass of the remaining solid material. This method is the standard method to measure the solubility for a pure material as it usually refers to the concentration of the substance in a liquid that has reached equilibrium with the substance in solid phase (e.g., adding more solid no longer increases the concentration in the liquid phase, it just increases the solid's phase volume).

To do so, we measured with 10⁻² mg precision, a well-defined amount of SA98 tholins (about 10 mg) and added 10 mL of solvent (methanol or toluene). The solution was then stirred vigorously with a vortex for 1 h at room temperature. The resulting cloudy mixture was filtered through a calibrated 0.2 µm Teflon membrane, known to be able to retain all solid material.¹⁴ To measure the partitioning between insoluble fraction and soluble fraction, the solvent was removed from both fractions using a vacuum rotavapor. This operation was done at 30 °C to avoid tholin thermal degradation. The solid dry material was then weighted.

Table 1 presents a summary of the results and their comparison with those of McKay et al.,¹⁵ Coll et al.,⁸ and Sarker et al.¹⁶ The conditions of tholin production in these studies are summarized in Table 2. In all these studies, solubility was supposedly achieved by a partial dissolution of the tholins samples in a given solvent.

The solubility found by McKay et al. has to be considered separately because in that case tholins were produced under very specific conditions: 10% of methane, and at a pressure slightly above atmospheric pressure. Their samples hence are specific because they contain much more carbon (C/N = 5.5) than the tholins analyzed in the other studies.

A surprising result is the low solubility in polar solvents of the PAMPRE tholins in comparison with the tholins produced

TABLE 2: Comparison of Plasma Reactors Operating Conditions for Tholins Production

experimental device	PAMPRE (this work)	Coll et al. ⁸	Sarker et al. ¹⁶
frequency	13.6 MHz	DC	60 Hz (mains)
length of the plasma path (mm)	45	250 + 250	450
diameter (mm)	138	18 and 9	supposed 10 or 18
pressure (mbar)	1	2	10
gas flow (sccm)	55	83	100
temperature (K)	ambient	≈100–150	195
CH ₄ /N ₂ (%)	2 and 10	2	0.5 to 8
gas residence time into the plasma (s)	≈0.7	≈0.3	≈0.3 or 1

by Coll et al.⁸ and by Sarker et al.¹⁶ (about 10 times less soluble). Indeed, the samples were produced almost in the same operating conditions (see Table 2): low pressure, about 2% CH₄ in the gaseous mixture and a gas residence time of a fraction of second. Moreover, the elemental compositions of the three tholins are quite similar: C/N = 2.3 for the PAMPRE samples, C/N = 2.8 for the tholins of Coll et al., C/N = 1.8 for the tholins of Sarker et al., suggesting the development of a similar chemistry within the plasma. This result allows us to realize that the so-called "solubility" used in the previous studies may not be a good indicator of the solubility properties for tholins. Indeed, these are nonhomogeneous solids, containing a huge amount of different compounds (as to be shown below by the APPI-TOF analysis, and as was shown by Sarker et al.¹⁶). Each one has its own solubility and according to the broad mass distribution observed by APPI-TOF analysis, a number of molecules may be still completely soluble in the used volume of solvent, whereas larger molecules may be at the saturation equilibrium since the very first microliter of solvent.

Tholins can be compared with polymers.¹⁹ The solubility of polymers and its measurement have been described by the Flory–Huggins theory in the early 40s.^{20–23} This approach has also been followed by Raulin²⁴ for Titan. Three different cases are reported: (i) the polymer and solvent are totally immiscible over the entire composition range and will coexist as two distinct phases; (ii) the polymer and solvent are totally miscible, (iii) the polymer and solvent are partially miscible and a solution that contains such a polymer will separate into two phases containing different compositions of both components. In this case, phase equilibrium is hardly guaranteed, and quantitative evaluation is difficult. In the case of tholins, we are facing the third type of situation.

To confirm this hypothesis for our samples, we checked that a higher "solubility" could be obtained with the same tholins by adding systematically a supplementary amount of solid in a supposedly saturated solution (coexistence of solid and solution), showing that no stable value of solubility was reached with such a protocol for tholins.

We therefore extended the previous protocol to approach a satisfactory quantity to describe the solubility of the PAMPRE tholins. This was done in one polar and one nonpolar solvent.

Solubility Ratio and Average Solubility of the Soluble Part of PAMPRE Tholins. We propose that a better criterion to characterize and intercompare the solubility of the samples is (i) first to quantify the solubility ratio of the samples, i.e., the ratio between insoluble nucleus and soluble molecules, and (ii) quantify an average solubility of the soluble part itself, i.e., the maximum equilibrium concentration for the soluble material. The results are reported in Table 3 and illustrated in the case of SA90 in methanol in Figure 1.

(i) *Solubility Ratio.* Increasing concentrations of raw tholins in methanol were tested (up to 8 mg mL⁻¹) according to the

TABLE 3: PAMPRE Tholins Solubility Ratio and Average Solubility of the Soluble Fraction in Methanol and Toluene^a

solvent	solubility ratio (%)		average solubility (mg mL ⁻¹)	
	SA98	SA90	SA98	SA90
methanol	19 ± 6	35 ± 5	2.5 ± 0.2	6.2 ± 0.6
toluene	3	5	ND	ND

^a In the case of methanol extraction, measurements were repeated three or four times for solubility ratio determinations and twice for average-solubility determinations (reported uncertainty corresponds to the standard deviation). In the case of the toluene extraction, the low solubility of the samples and the viscosity of the solvent led to a difficult separation between the soluble and the insoluble fractions. The uncertainty on this determination is large for toluene and the protocol was not repeated more than once in this case.

protocol described above. Both insoluble and soluble fractions were retrieved. This allowed quantifying a mass ratio between the soluble mass and the total mass of the original sample.

A large mass ratio was found in methanol: 19 and 35% for SA98 and SA90, respectively, whereas the soluble fraction in toluene is only on the order of 3–5% of the total mass for both samples SA98 and SA90. The latter is hence close to the uncertainty on the values. This confirms the trend noticed by Coll et al. and McKay et al.^{8,15} concerning the large affinity of tholins with polar solvents and a much lower one with nonpolar solvents. Following this, and according to the rule of thumb that “like dissolves like”, tholins have a large content of polar molecules and, the fraction of nonpolar molecules is probably very limited, if it exists at all.

(ii) *Average Solubility of the Soluble Fraction.* A second step allowed us to determine the average solubility at saturation of the solution in methanol (“average” again because there is no guarantee that the soluble fraction is homogeneous; the so-called solubility refers here to the total concentration of all soluble compounds included in the tholins and not the concentration of a pure compound). The dried soluble fraction was partially dissolved in a limited amount of solvent to observe the coexistence of both a precipitate and a colored solution. The resulting mixture was filtered and the soluble part was then evaporated and weighted. Solubility at saturation was thus determined at 6.2 mg mL⁻¹ for the SA90 sample and at 2.5 mg mL⁻¹ for the SA98 sample.

Even in a polar solvent like methanol, most of the organic matter remains insoluble (65% for SA90 and 81% for SA98). The reason for such an amount of nonsoluble fraction within PAMPRE tholins comes likely from the growth process occurring in the plasma discharge. It seems that plasma processes using levitation allow the production of species containing long molecules, which are no longer soluble in any solvent. Hence tholins produced in PAMPRE consist in a limited fraction of polar molecules readily removable attached to a large and insoluble nucleus.

3.2. Analysis of the Remaining Insoluble Fraction by SEM (Scanning Electron Microscopy). The analysis by SEM of the integer samples SA98 and SA90 has been described in Had-

amcik et al.,¹⁸ showing a distribution of globally spherical grains, more or less regular, isolated or coalescent. In the same plasma conditions as the ones used for tholins production in the present work, a mean grain diameter of 315 ± 185 nm with diameters reaching 1400 nm for the largest detected grains has been measured for the SA98 sample, and a mean grain diameter of 595 ± 390 nm with diameters reaching 2500 nm for the largest detected grains for the SA90 sample (the uncertainty reported here is the half-maximum width of the Gaussian size grain distributions). More than one thousand grain diameters are measured on SEM images to obtain a good statistic of the size distributions. Each grain seems to be an aggregate with an apparent radial structure. The SA90 sample grains seem to be more porous than the grains of SA98.

After extraction and recovery of the insoluble fraction, as described in the previous section, a new snapshot of the samples was taken by SEM. The shape of the tholins is not modified by the previous liquid extraction and the sample shows again a Gaussian size distribution of spherical grains. Figure 2 shows some examples of the bulk tholins and their insoluble part. The surface appearance of the grains seems to be protected from the extraction process. The characteristic cauliflower feature of SA98 surface is, for example, also observable on the insoluble remaining grains. The average diameter of the grains is possibly reduced in comparison with the bulk sample: 290 nm instead of 315 nm for SA98 and 450 nm instead of 595 nm for SA90. This decrease is compatible with the mass loss of SA98 but is more important for SA90. After extraction, the SA90 sample seems to present more debris due possibly to the long mechanical stirring of grains which are on average bigger and maybe more fragile in SA90 than in SA98. The important size decrease of the insoluble part of SA90 may thus be explained by the contribution of these small fragments. The hypothesis of superficial smaller molecules is quite probable but needs to be confirmed by improving the precision on the average diameter of the particles.

The preservation of the tholins global structure despite the application of an efficient extraction stress (35% of the organic matter has been pulled out in methanol for sample SA90 for example) is in favor of a solid structure despite its important porosity.

The high porosity of the grains is confirmed by a solvent accessibility experiment, based on an acidic hydrolysis of the SA98 sample. The SA98 powder was exposed for 1 week at room temperature to a 12 mol L⁻¹ HCl liquid solution. This exposition led to the attack of the terminating –CN functional groups. IR measurements revealed that this group fully disappeared in the spectra and therefore that any part of the tholins, soluble or insoluble, could be reached by the solvent (see Figure 3). On every IR spectra, the structure appearing between 2300 and 2400 cm⁻¹ is the signature of atmospheric CO₂.

3.3. Comparison of Soluble and Insoluble Fractions in Methanol by IR Spectroscopy. The spectra of soluble, insoluble, and raw samples of SA90 and SA98 are displayed in Figure 4. The spectra are divided into four regions of

TABLE 4: Main Ionic Fragments and Neutral Mass Loss Observed for a Few Main Species by Collision Induced Dissociation Tandem Analysis of Negatively Charged Ions from Tholins Soluble Fraction in Methanol

precursor (<i>m/z</i>)		collision energy (eV)		fragments (<i>m/z</i>)						neutral mass loss (u)	
SA98	93	−20	65	66							28, 27
	117	−35	65	66	90						52, 51, 27
SA90	141	−35	65	66	88	89	90	114			76, 75, 53, 52, 51, 27
	117	−35	65	66							52, 51
	134	−35	65	66	92 107 119						69, 68, 42, 27, 15
	149	−35	65	66	107 122 134						84, 85, 42, 27, 15

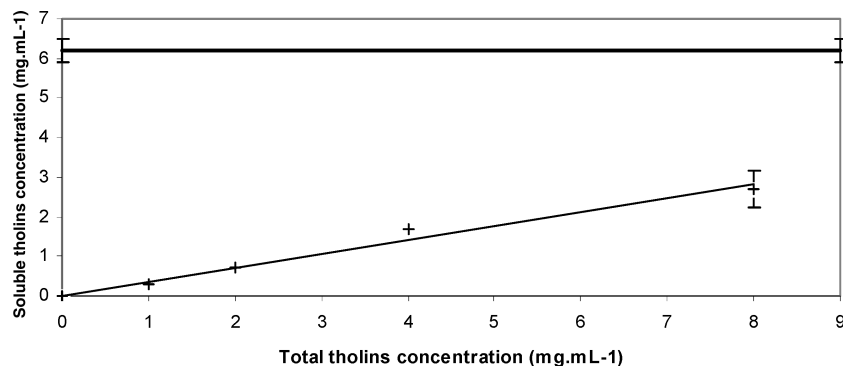


Figure 1. Determination of the soluble fraction and the average solubility of the soluble ratio for sample SA90 in methanol. The soluble ratio corresponds to the slope of the straight line. The average solubility (horizontal line) is obtained after evaporation of the solvent from the isolated soluble fraction; and resolubilization of the soluble sample in a minimum of solvent.

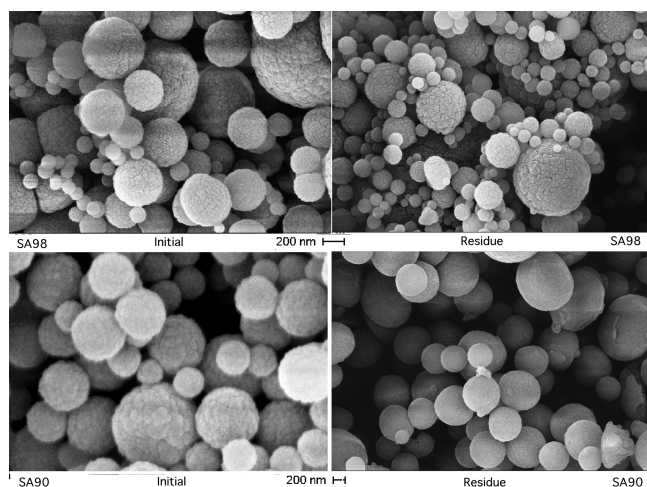


Figure 2. Electronic microscopy observations of tholins before (left) and after (right) extraction in methanol (top, SA98; bottom, SA90).

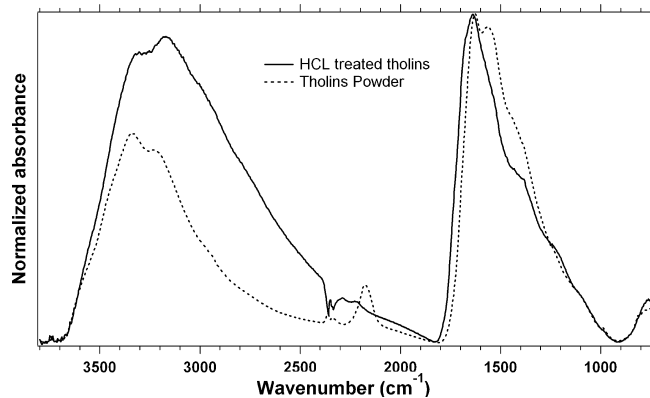


Figure 3. IR spectra of SA98 tholins before and after an HCl acid attack.

interest: region I (3000–3700 cm^{-1}), region II (2700–3000 cm^{-1}), region III (2000–2300 cm^{-1}), and region IV (900–1800 cm^{-1}).

The results are similar for SA98 and SA90. The three infrared spectra (bulk/insoluble/soluble fractions) exhibit only slight differences. Region I contains spectral features due to the symmetric and antisymmetric vibrational stretching modes of primary, and possibly secondary, amine functional groups.²⁵ The ratio of peak intensities of these bands is different between soluble and insoluble fractions. In region II, the intensities of the alkyl bands, with peaks at ~ 2920 and ~ 2960 cm^{-1} (symmetric and antisymmetric stretching modes of C–H in CH_2

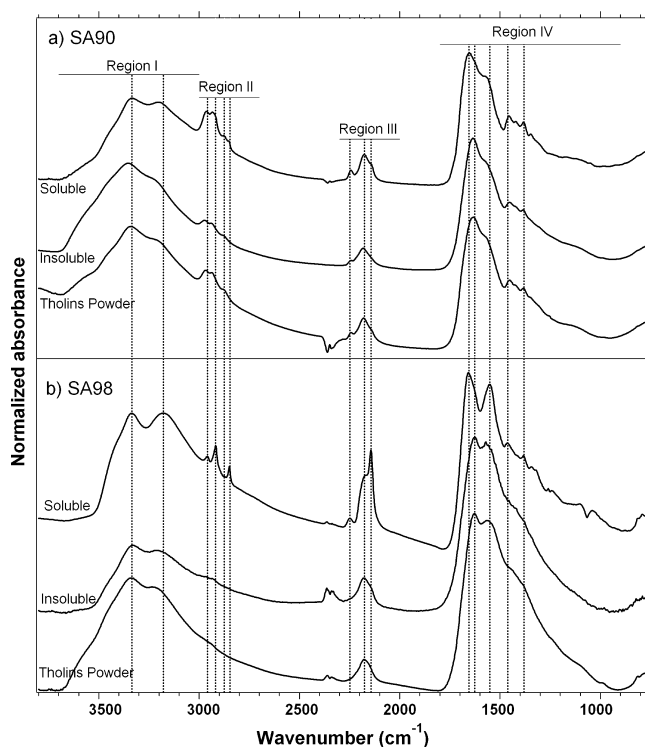


Figure 4. IR spectra of (a) the SA90 tholin and its soluble and insoluble fractions and (b) the SA98 tholin and its soluble and insoluble fractions. Band assignments are given in the text.

and CH_3), are higher in the soluble fraction than in the insoluble one. This statement is confirmed by the more intense symmetric and antisymmetric bending modes of $-\text{CH}_2$ and $-\text{CH}_3$ peaking at 1380 and 1460 cm^{-1} , respectively (region IV). This suggests a higher content of aliphatic chains in the soluble fraction.

The broad and complex pattern at ~ 2200 cm^{-1} also exhibits a slight evolution, as the weak band at 2240 cm^{-1} is more intense and better separated from the rest of the pattern in the soluble than in the insoluble fraction. This band can be confidently assigned to a cyanide functional group $-\text{CN}$ (branched on an aliphatic group), whereas the broad structured pattern can be assigned to either conjugated nitriles and/or isocyanide. As unsaturation decreases with aliphaticity, these results would favor the former interpretation that there are fewer conjugated cyanides in the soluble fraction.

The spectral region IV exhibits spectral congestion. The broad band peaking at 1630 cm^{-1} in both the raw tholins powder and the insoluble fraction, is displaced at 1650 cm^{-1} in the spectrum of the soluble fraction. The other intense band peaks at ~ 1560

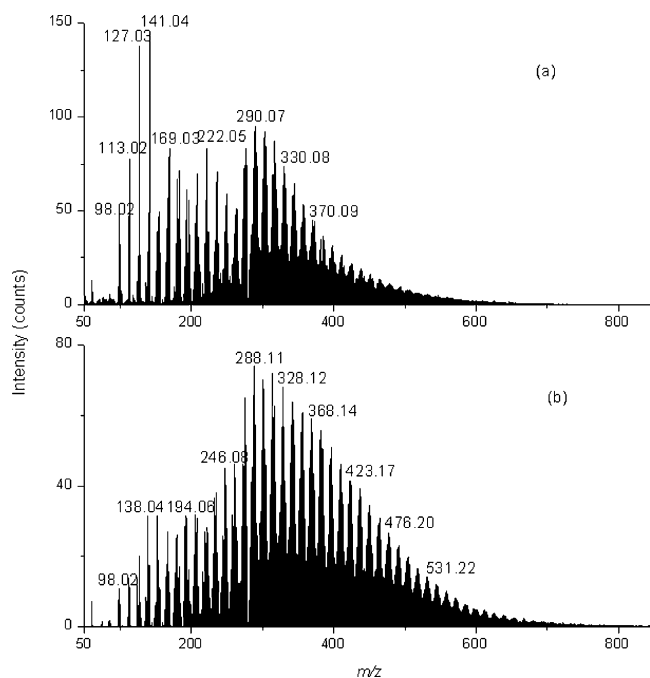


Figure 5. APPI mass spectra of tholins soluble fraction in methanol in positive ion mode: (a) SA98; (b) SA90. CH₄ inlet percentage effect on tholins composition.

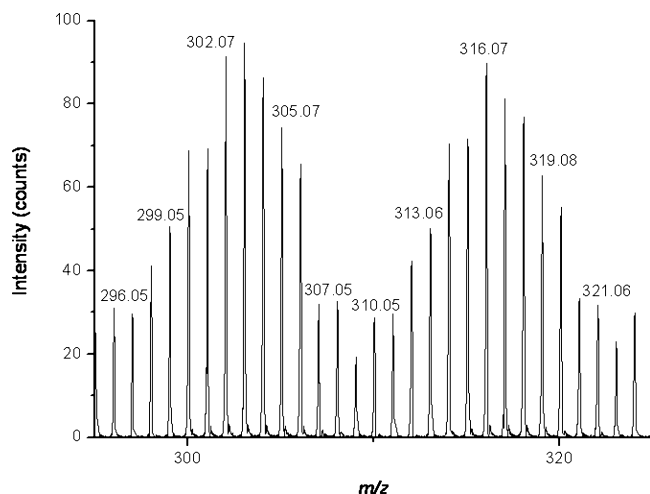


Figure 6. Enlargement of the APPI mass spectrum of sample SA98 between m/z 295 and 325.

cm^{-1} and shows no particular evolution in all the spectra. These bands involve the contribution of C=N groups, as imine and/or in N-bearing heteroaromatic or heterocyclic groups. Previous studies^{16,26} showed that unsaturations were most probably located on nitrogen. No C=C bonds are thus expected in the IR spectra. However, the contribution of the scissors deformation of the $-\text{NH}_2$ amine group is expected to range between around 1650 and 1550 cm^{-1} ,²⁷ precluding a clear assignment of this spectral region.

To summarize this section, the infrared spectra of insoluble and soluble fractions of SA90 are very similar; the soluble fraction contains most, probably all, the functional groups that form the insoluble fraction. Hence, a study by mass spectrometry of the sole soluble fraction provides a valuable insight representative of all tholins.

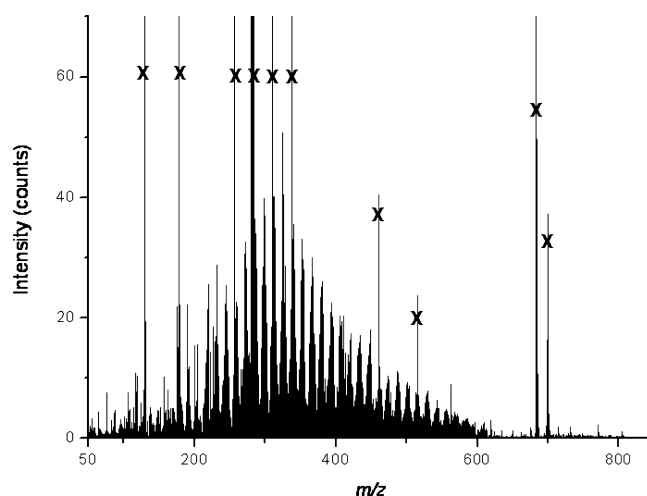


Figure 7. APPI mass spectrum of SA90 tholins soluble fraction in toluene in positive ion mode. Peaks labeled by and X are impurities also found in the blanks.

4. Analysis of the Soluble Fraction by Mass Spectrometry Analysis

4.1. Ionization Methods. The choice of the ionization method has been dictated by the aim to compare by mass spectrometry the molecular content of the soluble fractions resulting from solubilization in either methanol or toluene using the same ion source. While electrospray ionization (ESI) is not producing usable signals with nonpolar solvents such as toluene, atmospheric pressure photoionization (APPI) is.²⁸ APPI is a relatively recent method.²⁹ The technique is based on the irradiation of a heated atmospheric spray containing the solvent and the analyte molecules by EUV photons of known energy. Usually, when the solvent has an ionization potential higher than the photon energy, an additional solvent, referred to as the dopant in the following, is introduced concomitantly in the source. Direct photoionization of the solvent or photoionization of the dopant generates reactive ionic species, which can eventually ionize the analyte molecules. In the positive ion mode, this chemical ionization produces protonated molecules and radical cations upon proton transfer and charge transfer, respectively. In the negative ion mode, deprotonated molecules and radical anions can form by proton transfer, electron transfer, or electron attachment. This whole range of ionization mechanism is a further guarantee of the universal integral character of this ionization method, as it is able to reveal almost any type of analyte in the solution, independently of their chemical functionality. In this work, toluene extracts did not require any dopant, because the ionization potential of toluene is lower than the 10.6 eV photons of the lamp. For methanol extracts, there is the need to use a dopant. To allow proper comparison of the mass spectra recorded in toluene, the latter was used as a dopant.

4.2. Mass Spectra in Positive Ion Mode. Considering the solubility results, soluble fractions of both samples (SA98 and SA90) in methanol and in toluene were analyzed using APPI in the positive ionization mode.

For both SA98 and SA90 in methanol, the mass spectra show a complex spectrum (see Figure 5) containing a very large distribution of ions from $m/z = 50$ to m/z 800 (i.e., the full analysis range of the instrument), organized in regularly spaced clusters separated by 13 or 14 u. As can be seen in the spectra, the intensity of the observed features are quite different; increasing the CH₄ mixing ratio (SA90) favors the presence in the spectrum of heavier species. The spectra show peaks at every mass unit between m/z 100 and 800 (see a zoom between m/z

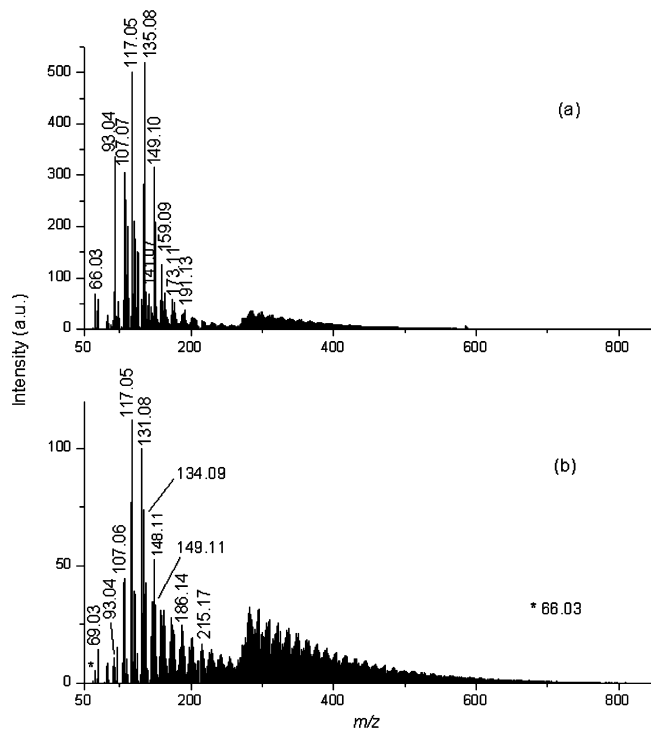


Figure 8. APPI mass spectra of tholins soluble fraction in methanol in negative ion mode: (a) SA98; (b) SA90.

295 and 325 in Figure 6). The resolving power of the time-of-flight analyzer is here insufficient to attribute unambiguously a

peak to a single compound, since numerous species of same nominal mass can coexist inside each of the peaks.¹⁶

Similar clusters could be detected in the toluene soluble fraction (Figure 7), though at very low signal intensity. This not only confirms some very limited solubility of tholins in nonpolar solvents but also confirms a similar pattern in the extracted material in toluene and in methanol.

4.3. Negative Ionization Mode. Complementary results for methanol-extracted samples were obtained under APPI conditions in negative ionization mode. The versatility of the ion formation mechanisms upon APPI has shown to be particularly useful for the analysis of complex mixtures³⁰ and especially for the determination of nitrogen speciation.³¹

For both SA90 and SA98 soluble fractions, the mass spectra show a large distribution of ions from $m/z = 50$ to m/z 800, organized in regular clusters separated by 13 or 14 u (Figure 8) with a signal at each mass unit, as in positive ion mode. The irregularity in the continuum distribution observed around m/z 260 is due to an instrumental effect from the quadrupole transmission. Superimposed on this continuum, specific ions are observed at m/z 66, 93, 117, and 141 for SA98 (Figure 8a) and m/z 66, 117, 134, and 149 for SA90 (Figure 8b).

Such a peak distribution as observed in Figure 8 is indicative of a polymeric structure. Collision induced dissociation (CID) tandem mass spectrometry experiments have been carried out on some selected ions from the continuum (m/z 283, 284, 285, 297, 310) and on the low mass ions (m/z 66, 93, 117, 134, 141, and 149; see Table 4). The m/z 283, 284, and 285 set was chosen randomly and the fragmentation patterns of these species will

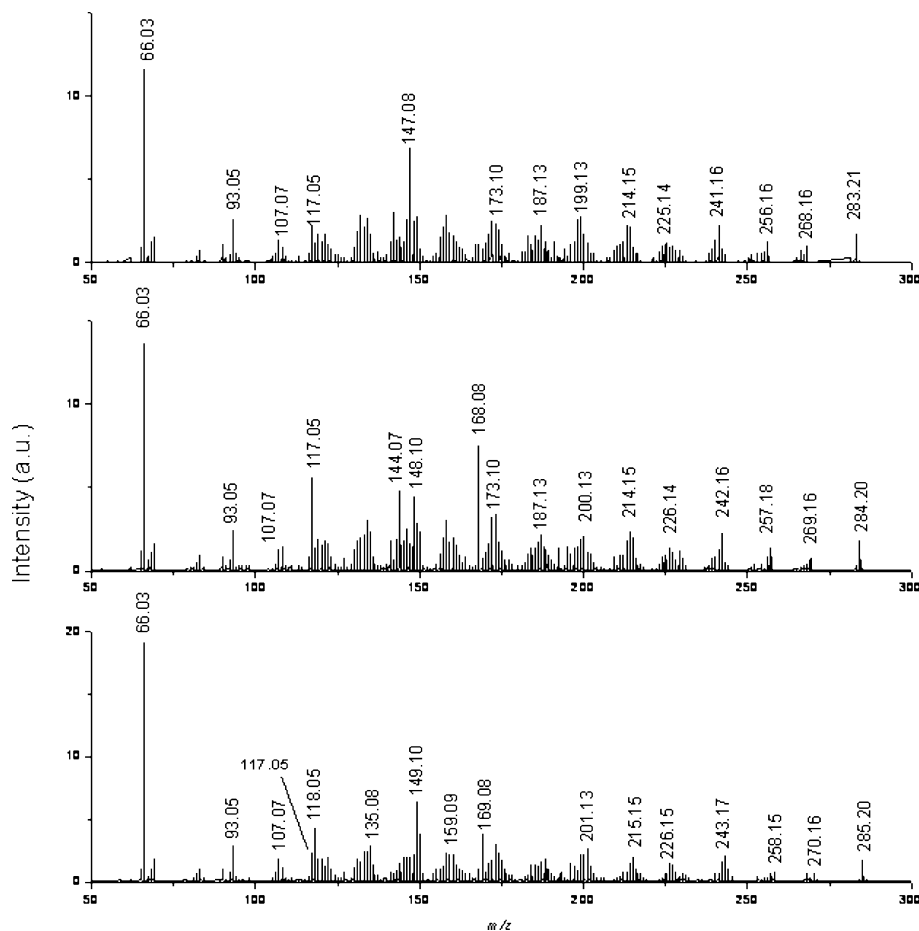


Figure 9. CID mass spectra for the peaks at m/z 283, 284, and 285 of SA98 in the negative ion mode.

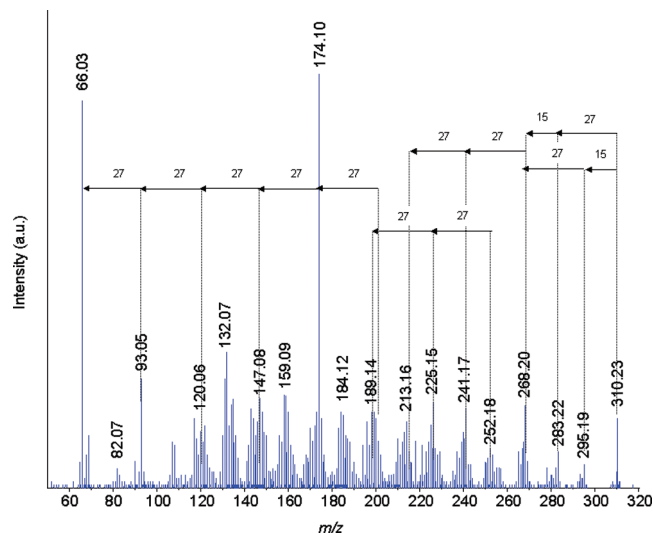


Figure 10. CID mass spectrum for the peak at m/z 310 of SA98 in the negative ion mode.

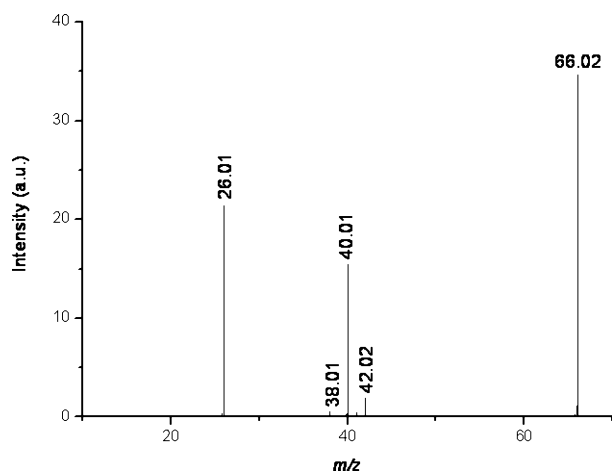


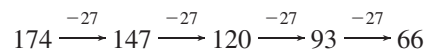
Figure 11. CID mass spectrum for the peak at m/z 66 of SA98 in the negative ion mode.

be analyzed by comparison. In the same trend of mind, CID of the m/z 310 ion will be analyzed with respect to the m/z 283 ion.

Figure 9 compares the MS/MS spectra obtained from the m/z 283, 284, 285 peaks.

These tandem mass spectra are overall very similar. The initial losses of 15, 17 and 27 u fragments, assigned respectively to neutral CH_3 , NH_3 , and HCN loss, appear as common features in all the spectra. This clearly indicates that the polymer chains are ended by a methyl, amine, or nitrile groups. It is noteworthy

that these chemical functions have been identified by IR spectroscopy (see above). The spectra also show clusters of peaks separated by 13 or 14 u, similarly to full MS observations. Interestingly, several series of peaks connected together by 27 units may be found in the spectra. For example, in the CID spectra of the m/z 283 and 174 species we can find the following sequences:



In addition it is very likely that these series are enriched and complexified by intermittent incorporation of 15 u (CH_3) or 17 u (NH_3). Therefore, it seems that the soluble fraction of tholins is mostly made of associated nitrile moiety. To check this hypothesis, the m/z 310 ion has been analyzed by CID (see Figure 10). The higher mass fragments arise from a loss of 15 u from the precursor and from loss of 27 u to give the m/z 283 ion, which in turn may lose 15 to produce the m/z 268 species. Several series of 27 u losses may be identified in this spectrum, the most interesting one being the one connecting the $m/z = 201$ peak to the m/z 66 one through the base peak at m/z 174.

Finally, the most striking common feature of all the tandem mass spectra is the formation of an intense m/z 66 peak, whatever the precursor ion selected. Interestingly, the m/z 66, 93, 107, and 147 peaks are also observed in the full mass spectrum (see Figure 8). These species are found both in the mass spectra and in the CID spectra of all the selected compounds. This could indicate that they are sort of elementary blocks from which the polymerization might occur. Therefore, elucidation of the chemical structure of the m/z 66 ion, which seems to be the most fundamental of all these ions, appears especially important. The CID spectrum of the m/z 66 ion is displayed in Figure 11.

At the resolution of the instrument, this signal could correspond to the following formulas: $\text{C}_4\text{H}_4\text{N}^-$, $\text{C}_3\text{H}_2\text{N}_2^-$, C_5H_6^- or C_2N_3^- . The C_5H_6^- candidate may be ruled out considering the absence of nitrogen in the formula and the necessary presence of at least one unsaturation involving two carbon centers, which has been excluded by IR spectroscopy. The $\text{C}_4\text{H}_4\text{N}^-$ and $\text{C}_3\text{H}_2\text{N}_2^-$ formulas correspond to either five-member heterocyclic rings (such as pyrrole) or alkyl nitrile derivatives (such as allyl cyanide). Tandem mass spectra of the pure chemicals (pyrrole and allyl cyanide) have been recorded (in the same experimental conditions) to compare with the

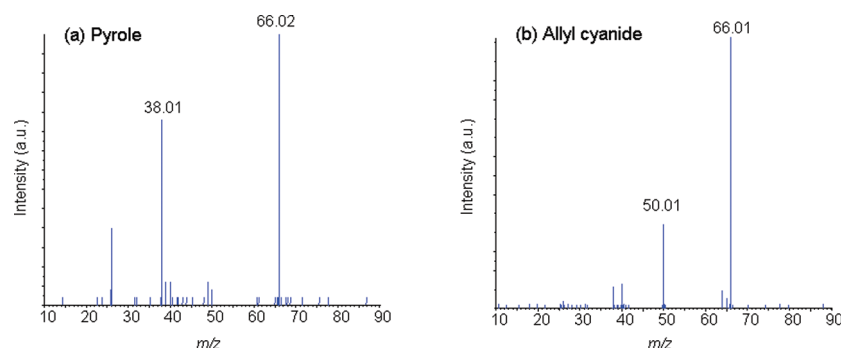
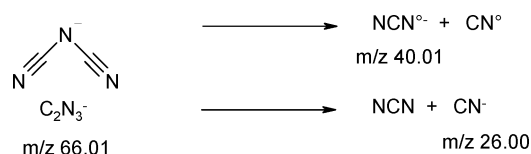


Figure 12. CID mass spectra for the $[\text{M} - \text{H}]^-$ precursor ions from pyrrole and allyl cyanide standards.

fragmentation pattern of the m/z 66 ion. As seen in Figure 12, the CID spectra of pyrrole and allyl cyanide are very different from that of the m/z 66 ion from tholins. The latter shows two main (and complementary) peaks at m/z 26 and 40, which are assigned to CN^- and CN_2^- , respectively. Therefore, the C_2N_3^- formula appears to us as a good candidate. We propose the following tentative structure and suggest fragmentations as observed upon CID:



5. Conclusion

The complementary analyses performed in this work lead to a better understanding of the chemical structure of the tholins produced in the PAMPRE reactor. Both SA90 and SA98 samples are significantly soluble in the polar solvent methanol and almost nonsoluble in the nonpolar solvent toluene. Up to 35% of the organic matter was dissolved in the case of SA90 in methanol, which indicates the presence of a major insoluble fraction that constitutes the structural armature of the macroscopic material. Hence, a scanning electron microscope comparison of the samples was conducted and confirmed that almost no variation of the tholins structure took place, regardless of the removal of 35% of material as a soluble fraction in methanol. The IR transmission spectra revealed as well very similar chemical signatures for the soluble and the insoluble fractions (except an evolution of the ratio between aliphatic chains and nitrogen bearing unsaturated functions, such as cyanides). The soluble fractions in methanol and in toluene were finally scrutinized by mass spectral analysis. It highlighted complex but very organized and regular mass spectra, which are very similar in the toluene and methanol solutions, albeit very reduced in the toluene one. This final information is particularly important, as it validates the representative character of methanol extracts as probably containing the fraction of tholins that is sufficiently lightweight to be extracted, but not chemically different from the raw material. This will allow us in future to pursue our efforts in analyzing the soluble fraction. The study by mass spectrometry was pursued with the identification of a common fragmentation pattern by tandem collision induced dissociation analysis in the negative ion mode. A ubiquitous ionic fragment was found at m/z 66, attributed to the C_2N_3^- pattern. The latter ion being also present as a major ion in the direct negative mass spectrum, it could possibly be an important building brick for the polymerization growth of the tholins. However the resolution of the mass spectrometer used for this study did not allow us to identify the thousands of compounds detected in the soluble fraction of the tholins. Further analysis, requesting for high resolution mass spectrometry are thus in preparation to solve this challenging question.

Acknowledgment. We acknowledge the French program for Planetology (PNP), the PRES UniverSud, the PID OPV, and the French space agency (CNES) for their financial support.

We are grateful to Stephan Borensztajn (UPMC Univ Paris 06, UPR 15) for the SEM FEG images.

References and Notes

- (1) Coustenis, A.; Achterberg, R. K.; Conrath, B. J.; Jennings, D. E.; Marten, A.; Gautier, D.; Nixon, C. A.; Flasar, F. M.; Teanby, N. A.; Bézard, B.; Samuelson, R. E.; Carlson, R. C.; Lellouch, E.; Bjoraker, G. L.; Romani, P. N.; Taylor, F. W.; Irwin, P. G. J.; Fouchet, T.; Hubert, A.; Orton, G. S.; Kunde, V. G.; Vinatier, S.; Mondellini, J.; Abbas, M. M.; Courtin, R. *Icarus* **2007**, *189*, 35.
- (2) Cui, J.; Yelle, R. V.; Vuitton, V.; Waite, J. H., Jr.; Kasprzak, W. T.; Gell, D. A.; Niemann, H. B.; Müller-Wodarg, I. C. F.; Borggren, N.; Fletcher, G. G.; Patrick, E. L.; Raaen, E.; Magee, B. A. *Icarus* **2009**, *200*, 581.
- (3) McKay, C. P.; Pollack, J. B.; Courtin, R. *Icarus* **1989**, *80*, 23.
- (4) McKay, C. P.; Pollack, J. B.; Courtin, R. *Science* **1991**, *253*, 1118.
- (5) Israel, G.; Szopa, C.; Raulin, F.; Cabane, M.; Niemann, H. B.; Atreya, S. K.; Bauer, S. J.; Brun, J.-F.; Chassefière, E.; Coll, P.; Condé, E.; Cosciad. Hauchecorne, A.; Millian, P.; Nguyen, M.-J.; Owen, T.; Riedler, W.; Samuelson, R. E.; Siguier, J.-M.; Steller, M. R. S.; Vidal-Madjar, C. *Nature* **2005**, *438*.
- (6) Bernard, J.-M.; Coll, P.; Coustenis, A.; Raulin, F. *Planet. Space Sci.* **2003**, *51*, 1003.
- (7) Cernogora, G.; Boufendi, L.; Coll, P. *Int. Symp. Plasma Chem. Proc.* **2001**, *4*, 2717.
- (8) Coll, P.; Coscia, D.; Smith, N.; Gazeau, M. C.; Ramirez, S. I.; Cernogora, G.; Israel, G.; Raulin, F. *Planet. Space Sci.* **1999**, *47*, 1331.
- (9) Imanaka, H.; Khare, B. N.; Elsila, J. E.; Bakes, E. L. O.; McKay, C. P.; Cruikshank, D. P.; Sugita, S.; Matsui, T.; Zare, R. N. *Icarus* **2004**, *168*, 344.
- (10) Navarro-González, R.; Ramírez, S. I.; de la Rosa, J. P.; Coll, P.; Raulin, F. *Adv. Space Res.* **2001**, *27*, 271.
- (11) Sagan, C.; Khare, B. N. *Nature* **1979**, *277*, 102.
- (12) Sagan, C.; Thompson, W. R. *Icarus* **1984**, *59*, 133.
- (13) Vanssay, E.; Gazeau, M.-C.; Guillemin, J. C.; Raulin, F. *Planet. Space Sci.* **1995**, *43*, 25.
- (14) Szopa, C.; Cernogora, G.; Boufendi, L.; Correia, J.-J.; Coll, P. *Planet. Space Sci.* **2006**, *54*, 394.
- (15) McKay, C. P. *Planet. Space Sci.* **1996**, *44*, 741.
- (16) Sarker, N.; Somogyi, A.; Lunine, J. I.; Smith, M. A. *Astrobiology* **2003**, *3*, 719.
- (17) Niemann, H. B.; Atreya, S. K.; Bauer, S. J.; Carignan, G. R.; Demick, J. E.; Frost, R. L.; Gautier, D.; Haberman, J. A.; Harpold, D. N.; Hunten, D. M.; Israel, G.; Lunine, J. I.; Kasprzak, W. T.; Owen, T. C.; Paulkovich, M.; Raulin, F.; Raaen, E.; Way, S. H. *Nature* **2005**, *438*, 779.
- (18) Hadamcik, E.; Renard, J.-B.; Alcouffe, G.; Cernogora, G.; Levasseur-Regourd, A.-C.; Szopa, C. *Planet. Space Sci.* **2009**, in press.
- (19) Somogyi, A.; Oh, C.-H.; Smith, M. A.; Lunine, J. I. *Am. Soc. Mass Spectrom.* **2005**, *16*, 850.
- (20) Flory, P. J. *J. Chem. Phys.* **1941**, *9*, 660.
- (21) Flory, P. J. *J. Chem. Phys.* **1942**, *10*, 51.
- (22) Huggins, M. L. *J. Chem. Phys.* **1941**, *9*, 440.
- (23) Huggins, M. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1942**, *64*, 1712.
- (24) Raulin, F. *Adv. Space Res.* **1987**, *7*, 71.
- (25) Quirico, E.; Montagnac, G.; Lees, V.; McMillan, P. F.; Szopa, C.; Cernogora, G.; Rouzaud, J.-N.; Simon, P.; Bernard, J.-M.; Coll, P.; Fray, N.; Minard, R. D.; Raulin, F.; Reynard, B.; Schmitt, B. *Icarus* **2008**, *198*, 218.
- (26) Derenne, S.; Quirico, E.; Szopa, C.; Cernogora, G.; Schmidt, B.; Less, V.; McMillan, P. F. 39th Lunar and Planetary Science Conference, (Lunar and Planetary Science XXXIX), held March 10–14, 2008 in League City, Texas. LPI-Contribution No. 13912008.
- (27) Rodil, S. E.; Ferrari, A. C.; Robertson, J.; Milne, W. I. *J. Appl. Phys.* **2001**, *89*, 5425.
- (28) Robb, D.; Blades, M. W. *Anal. Chim. Acta* **2008**, *627*, 34.
- (29) Robb, D. B.; Covey, T. R.; Bruins, A. P. *Anal. Chem.* **2000**, *72*, 3653.
- (30) Mopper, K.; Stubbins, A.; Ritchie, J. D.; Bialk, H. M.; Hatcher, P. G. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 419.
- (31) Purcell, J. M.; Rodgers, R. P.; Hendrickson, C. L.; Marshall, A. G. *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **2007**, *18*, 1265.

JP904735Q

Very high resolution mass spectrometry of HCN polymers and tholins

Véronique Vuitton,^{*a} Jean-Yves Bonnet,^a Maeliss Frisari,^a
Roland Thissen,^a Eric Quirico,^a Odile Dutuit,^a Bernard Schmitt,^a
Léna Le Roy,^b Nicolas Fray,^b Hervé Cottin,^b Ella Sciamma-O'Brien,^c
Nathalie Carrasco^c and Cyril Szopa^c

Received 2nd March 2010, Accepted 17th April 2010

First published as an Advance Article on the web 2010

DOI: 10.1039/c003758c

HCN polymers are complex organic solids resulting from the polymerization of hydrogen cyanide (HCN) molecules. They have been suspected to contribute to the refractory carbonaceous component of comets as well as the distributed CN sources in cometary atmospheres. Titan's tholins are also organic compounds produced in a laboratory setting but result from the complex chemistry between N₂ and CH₄ induced by UV radiation or electric discharges. Some of these compounds have optical properties in the visible range fairly similar to those of Titan's aerosols or those of the reddish surfaces of many icy satellites and small bodies. It has been proposed that HCN polymers are constituents of tholins but this statement has never received any clear demonstration. We report here on the comparative analysis of tholins and HCN polymers in order to definitely establish if the molecules identified in the HCN polymers are present in the tholins as well. First, we present a global comparison of HCN polymers with three kinds of tholins, using elemental analysis measurements, infrared spectroscopy and very high resolution mass spectrometry of their soluble fraction. We show that the chemical composition of the HCN polymers is definitely simpler than that of any of the tholins studied. Second, we focus on six ions representative of the composition of HCN polymers and using mass spectrometry (HRMS and MS/HRMS), we determine that these tholins contain at best a minor fraction of this kind of HCN polymers.

Introduction

Tholins and HCN polymers are complex polymeric organic solids mostly composed of H, C and N atoms. The term tholins designates solid products formed by organic chemistry in gas mixtures exposed to electrical discharges or ultraviolet radiation.^{1,2} Since the pioneering experiments by Urey and Miller,³ which were focused on the origin of life on Earth, numerous studies have been prompted by new fields of interest: formation of cometary refractory organics,^{4,5} formation of Titan's aerosols⁶ and composition of reddish icy surfaces of satellites in the outer solar system.⁷ The so-called Titan's tholins are formed from N₂–CH₄ gas mixtures, in the general framework of simulating the chemistry in Titan's atmosphere. They have received

^aLPG, Laboratoire de Planétologie de Grenoble, CNRS, Université J. Fourier, Grenoble, France

^bLISA, Laboratoire Interuniversitaire des Systèmes Atmosphériques, CNRS, Université Paris Est Créteil, Université Paris Diderot, Créteil, France

^cLATMOS, Laboratoire Atmosphères, Milieux, Observations Spatiales, CNRS, Université Versailles St-Quentin, Université P. et M. Curie, Verrières le Buisson, France

considerable attention for the last 30 years, as some of these compounds have optical properties in the visible range fairly similar to those of Titan's aerosols.⁸ Titan's tholins have also been extensively used to simulate the reddish properties of the surfaces of many icy satellites and small bodies, like centaurs and trans-Neptunian objects.⁷ Their global albedo and spectral variations in the visible range have been reproduced by mixtures of dark amorphous carbon and tholins.⁹

Titan's tholins (termed simply tholins below) are generally produced in cold plasma conditions, using either Direct Current (DC) or RadioFrequency (RF) discharges. Sophisticated experimental setups have been developed worldwide, allowing reproducible experiments and systematic studies. Tholins are recovered either as thin films deposited onto substrate windows or wall reactors,^{6,10} or as fine-grained powders formed and grown in levitation (PAMPRE experiment¹¹). Systematic studies have described the effect of pressure and gas composition on the composition of tholins, on the relative distribution of the major functional groups and on the optical properties. The control of the chemical composition and structure on optical properties has also been investigated, emphasizing in particular the role of nitrogen abundance on the absorption strength in the visible range.^{10,12}

Tholins are complex combinations of C–N–H molecules, with m/z ranging from a few u up to macromolecules insoluble in organic solvents. A major issue lies in the elucidation of their chemical composition and structure, which are still poorly known. Tholins solubility in standard polar solvents ranges between ~20–35%, depending on the N abundance.¹³ The soluble fraction analyzed by High Resolution Mass Spectrometry (HRMS), appears as a highly complex mixture, with at least one peak at every m/z and m/z that extend up to 800 u.^{13–15} The molecules detected can be classified along families, consisting of the addition of CH₂ functional groups on an initial structure with a fixed number of nitrogen atoms. Periodicity is observed between patterns formed by different families, pointing to a polymeric structure. In all molecules detected, unsaturation involves nitrogen atoms.

The tholins' insoluble macromolecular fraction is more complicated to investigate. Non-destructive spectroscopic techniques like infrared spectroscopy (IR) and Nuclear Magnetic Resonance (NMR) have revealed major chemical groups, mostly terminal ones: CH₂/CH₃, NH/NH₂, –CN and possibly –NC, and imines C=N, which are similar to those observed in the soluble fraction.^{12,13,16} These techniques also exclude the presence of double bonded carbons as polyaromatic species and olefinic bonds. This observation suggests that the key role of nitrogen in the unsaturation of the soluble fraction also applies to the insoluble macromolecular fraction.

HCN polymers are also complex organic solids. They result from the polymerization of HCN molecules under various conditions, generally in the presence of a catalyst.¹⁷ HCN polymers exhibit various solubilities, chemical structures and compositions. They form a broad family of compounds, which makes the term “HCN polymer” misleading. The control of the experimental conditions is definitely more complex than in the case of tholins, and a major issue lies in the reproducibility of the synthesis experiments.

HCN polymers are also, like tholins, very reactive compounds and are easily hydrolyzed, forming amino acids and other prebiotic molecules.^{17–19} For this reason, they are considered as compounds of high exobiological interest. HCN polymers have also been suspected to contribute to the refractory carbonaceous component of comets. Their detection in cometary grains analyzed in the laboratory by secondary ion mass spectrometry has been claimed, but there is to date no chemical evidence of their presence.^{20,21} They are also suspected to be a contributor to the distributed CN sources in cometary atmospheres.²² Unlike tholins, HCN polymers have never been analyzed by HRMS. IR spectroscopy and NMR show that both kinds of samples exhibit similar chemical groups, but spectra appear simpler in the case of HCN polymers.^{12,16,21} HCN polymers have been proposed as constituents of tholins,²³ however this statement has never received a clear demonstration.

In this publication, we present a comparison of the soluble fraction of tholins and of HCN polymers. The tholin samples were produced with the PAMPRE experiments at LATMOS (Verrières le Buisson – France), as fine-grained powders grown in levitation. Previous studies have shown that tholins generated in the PAMPRE experiment are spherical in shape and 0.1 to 2.5 μm in diameter depending on the experimental conditions (CH_4 concentration, gas flow, RF power, plasma duration²⁴). This size range is in agreement with the size of Titan's aerosols as deduced from the DISR observational data,^{25,26} *i.e.* aggregates of thousands of 0.1 μm diameter monomers. The HCN polymers are one of a series synthesized at LISA (Créteil – France), containing a negligible oxygen amount and being almost completely soluble in methanol.

We report here on the comparative analysis of tholins and HCN polymers in order to establish if the molecules identified in the HCN polymers are present in tholins as well. First, we use elemental analysis, infrared spectroscopy and very high resolution mass spectrometry to present a global comparison of HCN polymers with three kinds of tholins. These tholins have been synthesized with a range of relative abundances of CH_4 in the initial gas mixture representative of those used for the simulation of Titan's atmosphere. Second, we focus on six ions representative of the composition of HCN polymers. Using HRMS, we determine if these ions are present in the tholins studied and with tandem mass spectrometry (MS/HRMS) techniques, we compare the structure of the ions present in both HCN polymers and tholins.

Experimental synthesis

HCN polymers

The HCN polymers are synthesized by hydrogen cyanide polymerization. As HCN is not a commercial product, this synthesis includes two steps: first HCN is synthesized and purified, and then it is polymerized.

HCN is produced in a vacuum manifold by reaction of NaCN (cyanide sodium, Aldrich, 98%) and $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$ (stearic acid, Merck, 97%) powders in an equimolar amount. The reagents are placed under vacuum ($<10^{-5}$ mbar) for a few hours in order to remove any water adsorbed on the powder mixture. They are subsequently heated to 350 K as the melting of the stearic acid drives the reaction. All gases produced during this reaction are trapped into a flask immersed into a liquid nitrogen bath. Then, the flask is very slowly heated at about 140 K to sublime all the ices except the HCN that remains frozen in the flask. The purity of the remaining sample is checked by infrared spectroscopy and the main contaminant is found to be HCOOH . Any CO_2 produced from the thermal decomposition of stearic acid is eliminated during distillation.

Many methods have been proposed to synthesize HCN polymers.^{19,27–33} The protocols, which propose a direct polymerization of HCN, differ by the nature of the catalyst. As NH_3 is detected in numerous astrophysical media and particularly in comets, we choose to catalyze the HCN polymerization with ammonia. We can note that Matthews and Moser^{19,28} have already used ammonia to catalyze HCN polymerization.

HCN and NH_3 (Air Liquide, 99.995%) are mixed in an Erlenmeyer (10 : 1, HCN– NH_3). After the introduction of the reactants, the Erlenmeyer is closed with a glass cap and put in a water bath at room temperature in order to prevent high temperatures due to the exothermicity of the polymerization reaction. At room temperature, HCN is liquid while ammonia stays in the gaseous state in the Erlenmeyer. The liquid HCN darkens and some solids appear slowly. In a few hours, it turns to yellow, orange, brown and finally black. To reach the most complete polymerization as possible, we wait 51 days before stopping the reaction and collecting the resulting solids.

Tholins

The tholins used in this study were generated in the PAMPRE experiment. This experimental setup uses an RF capacitively coupled plasma (RF CCP) discharge as the energy source to induce chemistry in a $\text{N}_2\text{-CH}_4$ gas mixture. The RF CCP discharge is produced between two electrodes in the shape of a grid cage, thus confining the plasma.¹¹ The tholins generated are charged solid particles that are formed and grow in suspension in the plasma. They are maintained in levitation by the electrostatic force between the electrodes until they are large enough for other forces (ion and neutral drag, gravity) to compensate the latter. The tholins are then ejected from the plasma through the grid anode and deposited onto a glass crystal-lizer surrounding the plasma grid cage. After a production run, tholins are collected under atmospheric conditions and stored in plastic vials at room temperature for further *ex situ* analysis.

For the study presented here, tholins were produced using a 30 W, 13.56 MHz RF discharge at a pressure of 1 mbar, and at ambient temperature (neutral gas temperature $\sim 70^\circ\text{C}$). Before producing tholins, the chamber was baked out at 110°C for several hours, while being pumped down to 6×10^{-5} mbar, in order to remove H_2O adsorbed on the chamber walls and the electrodes. After this baking procedure, an additional cleaning of the electrodes was done by running an argon plasma discharge. Tholins were produced in three different $\text{N}_2\text{-CH}_4$ gas mixtures with 2% (SA98), 5% (SA95) and 10% (SA90) CH_4 concentrations, for 8 h each. These gas mixtures were chosen in order to compare tholins with known different chemical compositions. The production rates obtained for tholins produced at 2%, 5% and 10% were 32 mg h^{-1} , 29 mg h^{-1} and 3.3 mg h^{-1} , respectively.

Analytical techniques

Elemental analysis

An elemental composition analysis of the tholins produced in PAMPRE has been achieved at the Institut de Chimie des Substances Naturelles (ICSN, France) in order to measure the C, H, N, and O mass percentages in the tholins. For C, H and N, the analysis is done using a CHN 2400 Perkin Elmer analyzer which uses combustion under helium flow. A precisely weighed 1.5 mg sample is placed in the analyzer chamber which is first flushed with pure helium. The sample is then burnt at 940°C with a 2-s long pure oxygen injection. The gases released, *i.e.* CO_2 , H_2O and N_2 , are mixed and analyzed by gas chromatography. The oxygen quantification is obtained *via* a Vario EL III Elementar analyzer which uses carbon pyrolysis at 1150°C under helium flow. CO is then measured using a thermal conductivity detector.

Infrared spectroscopy

Fourier Transform Infrared measurements were performed using a Bruker Hyperion micro-spectrometer operating in the spectral range $4000\text{--}600\text{ cm}^{-1}$ and equipped with a MCT detector. The spectral resolution was 4 cm^{-1} . Samples were measured as crushed grains onto a ZnS window. The infrared spectra of the tholin samples were acquired under ultra-vacuum ($\sim 10^{-7}$ mbar) in order to minimize the spectral contribution of adsorbed water, while the spectrum of the HCN polymers was measured at ambient conditions.

Very high resolution mass spectrometry

While HCN polymers are almost completely soluble in methanol, tholins are not¹³ and therefore a strict protocol of solubilisation of the samples was used. HCN polymers and tholins were dissolved in pure methanol (1 mg mL^{-1}), followed by 30 min

sonication and 3 min centrifugation at 9000 g in order to collect the clear solution. Solubility of the tholins is estimated to be up to 30% in these conditions.¹³ In order to check for possible hydrolysis of the sample before analysis, the same protocol of solubilisation was performed with acetonitrile instead of methanol. No significant difference could be observed in the spectra although the ionisation efficiency was systematically poorer.

An LTQ-Orbitrap hybrid mass spectrometer (Thermo Fisher Scientific, Bremen, Germany) equipped with the standard IonMax electrospray ionization system (ESI) was operated in the positive ionization mode with a spray voltage of 3.5 kV. Sheath gas was set to 6 arbitrary units and the ion transfer tube was maintained at 275 °C. Tube lens potential was kept at 50 V. Transfer capillary was changed and thoroughly washed between samples. Samples were introduced into the mass spectrometer by flow infusion at 3 $\mu\text{L min}^{-1}$. The Orbitrap mass analyzer was calibrated daily according to the manufacturer's directions using a mixture of caffeine, MRFA peptide, and Ultramark. No internal calibration was used in these measurements.

Full scan profile MS data (50–300 u window and 150–1000 u window) were acquired in the Orbitrap with resolving power setting of 100 000. The injection time was from 3 to 150 ms with a target of 100 000 ions in the Orbitrap adjusted by automatic gain control (AGC). All MSⁿ measurements were performed in the LTQ ion trap with a normalized collision energy of 30%. The activation time was set at 30 ms with the activation parameter $q = 0.25$. The isolation window was set to 1.2 u. The data presented here were all obtained with the FT-Orbitrap as the final mass analyser (MS/HRMS).

Data acquisition and processing were performed using the Xcalibur software (version 2.0.7; Thermo Fisher Scientific, San Jose, CA, USA). Elemental formula assignments were made by comparison of the observed m/z with calculated elemental formulas using H, C, N and O. We assumed that the elemental formula whose calculated m/z was closest to the observed m/z was the correct formula. In our tholins' spectra, low intensity peaks are often attributed to oxygen-bearing ions while this is seldom the case for HCN polymers. This observation is consistent with the lower C/O ratio in tholins than HCN polymers as determined from their elemental analysis (see next section).

Results and discussion

Global analysis of the samples

Elemental analysis. From an elemental analysis of the HCN polymers and tholins,³⁴ we calculated the C/H, C/N and C/O elemental ratios, as shown in Table 1. The oxygen content originates both from residual oxygen present during the synthesis and from oxidation/adsorption of water vapor during sample collection. Thermogravimetry experiments as well as IR spectra suggested that a non-trivial fraction of the tholins' H content originates from water adsorbed on the samples.³⁴ This fraction is probably similar in all tholins as the O content does not vary much from one sample to the other. The lower O fraction in HCN polymers indicates that

Table 1 Elemental analysis of HCN polymers and tholins.³⁴ Relative errors are typically of 1%

	C/H	C/N	C/O
SA90	0.74	2.4	6.9
SA95	0.84	1.7	5.8
SA98	0.95	1.2	5.9
HCN polymers	0.83	0.95	10

the quantity of water adsorbed on HCN polymers is smaller than on tholins. These observations imply that the relative trend in the C/H ratio in tholins is real but that the C/H ratio of tholins cannot be directly compared to the C/H ratio of HCN polymers.

The results presented in Table 1 indicate that the tholins composition depends on the CH₄ content in the initial gas mixture. Tholins become more hydrogen rich and nitrogen poor when the amount of CH₄ increases. The C/N ratio is lower in HCN polymers than in any of the tholins, indicating higher nitrogen content. This shows that the global composition of the HCN polymers is different from the composition of all the tholin samples although some specific molecules constituting the HCN polymers might be present in tholins as well.

Infrared spectroscopy. The infrared spectra in Fig. 1 highlight the main chemical groups present in the samples. The broad feature in the spectral region 3500–3000 cm⁻¹ shows evidence of the presence of primary and likely secondary amines. In SA98 and SA95, aliphatic groups CH₂ and CH₃ exhibit features around 2950, 1450 and 1380 cm⁻¹. In the four samples, cyanides and possibly isocyanides are identified by a group of features at ~2200 cm⁻¹. Finally, the peak at ~1650 cm⁻¹ is attributed to the C=N bond (imine). Nevertheless, the spectral region 1650–1000 cm⁻¹ is very congested pointing at a complex spectral mixture of different components. Beside the identification of these chemical groups, we observe that the spectra of tholins are smooth and composed of broad features, while the spectrum of HCN polymer is simpler, exhibiting narrow features. This suggests that the HCN polymer is chemically simpler than the tholins. A detailed assignment of the HCN polymer spectrum is beyond the scope of this paper. Note that the spectral contribution of adsorbed water, either in tholins and HCN polymers, does not significantly alter their spectral signatures.

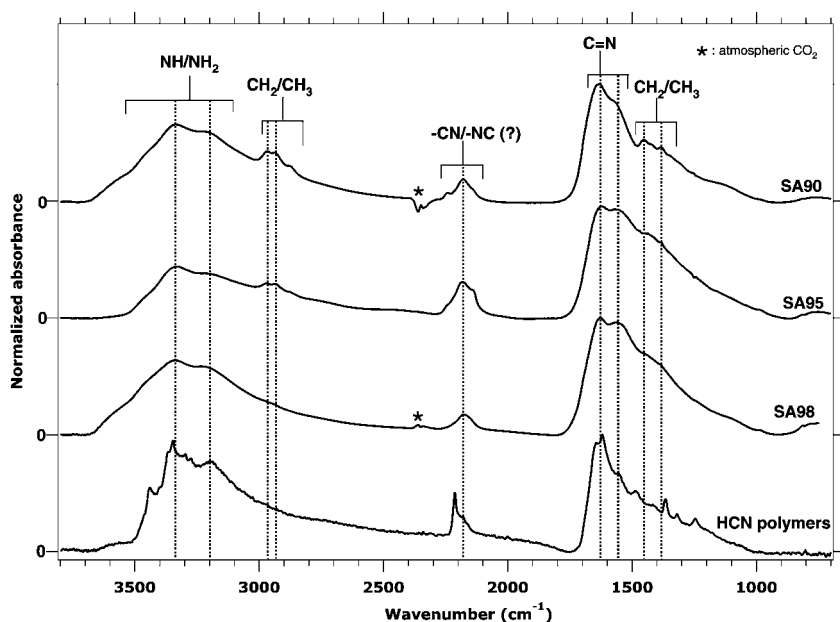


Fig. 1 Infrared spectra in the 3800–700 cm⁻¹ region of the three tholin samples and of the HCN polymers.

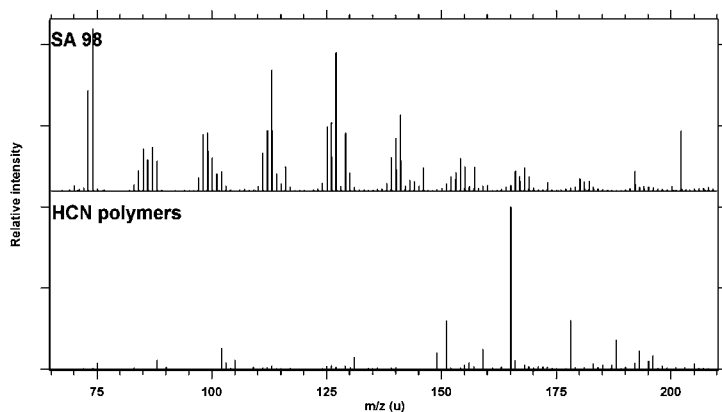


Fig. 2 Positive mode ESI Orbitrap spectrum in the m/z 65–210 region. (a) SA98, (b) HCN polymers.

Very high resolution mass spectrometry. ESI-HRMS allows the analysis of highly complex mixtures of organic compounds by direct infusion without prior separation, and therefore provides a snapshot of the thousands of molecules that can ionize under selected experimental conditions. ESI is considered to be a “cold” ionization method, which strips molecules from solution predominantly as protonated (or deprotonated) species into the gas phase. In general, no significant fragmentation of the protonated molecules occurs during the ESI process.

We compare ESI-Orbitrap spectra of HCN polymers and SA98 on Fig. 2. The global Orbitrap spectra of SA95 and SA90 are not reproduced here as their general shape and structure are similar to that of SA98. This is consistent with previous observations that every tholin spectrum is identical to the first order, not depending on the synthesis process.^{14,15,35} They all show simple and regular patterns in the molecular weight distribution of the ions, *i.e.*, regularly spaced clusters separated by 13–14 u.¹³ However, complex statistical representations based on Kendrick and van Krevelen diagrams reveal that the SA90 sample is richer in CH_2 than the SA98 sample.¹⁵ This is consistent with their respective elemental analysis, showing a lower C/H ratio and a higher C/N ratio in SA90 than in SA98³⁴ (see Table 1). The general aspect of the HRMS spectrum of the HCN polymers is very different, with peaks extending to higher m/z and no obvious structure. However, several families of molecules could be identified, as discussed in the next section.

In order to better compare the general aspect of the mass spectra of HCN polymers and the three tholin samples, we focus in Fig. 3 on the m/z 150–185 region. This m/z region corresponds to three characteristic clusters of about 13 ions in the tholin samples while the HCN polymers spectrum is much simpler, with only a few ions in the same m/z range. Moreover, the representative close-up on m/z 165 in the inset shows that while a single ion is present at a given nominal m/z in the HCN polymers, at least three ions with the same nominal mass are observed in the tholins. Very high resolution and exact mass measurements in the Orbitrap allow the identification of these ions: $\text{C}_6\text{H}_9\text{N}_6^+$ (measured at +1.8 ppm of its exact m/z), $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{N}_4^+$ (measured at +0.12 ppm of its exact m/z) and $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{N}_2^+$ (measured at –0.24 ppm of its exact m/z). Although $\text{C}_6\text{H}_9\text{N}_6^+$, the ion identified in the HCN polymers, is also present in SA98, its relative abundance decreases in SA95 and it is almost absent from SA90. At the same time, the relative abundance of $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{N}_4^+$ and $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{N}_2^+$ increases from SA98 to SA90. This observation is consistent with the results of the elemental analysis, showing a lower C/N ratio in the HCN polymers than in any of the tholins and an increasing C/N ratio from SA98 to SA90.

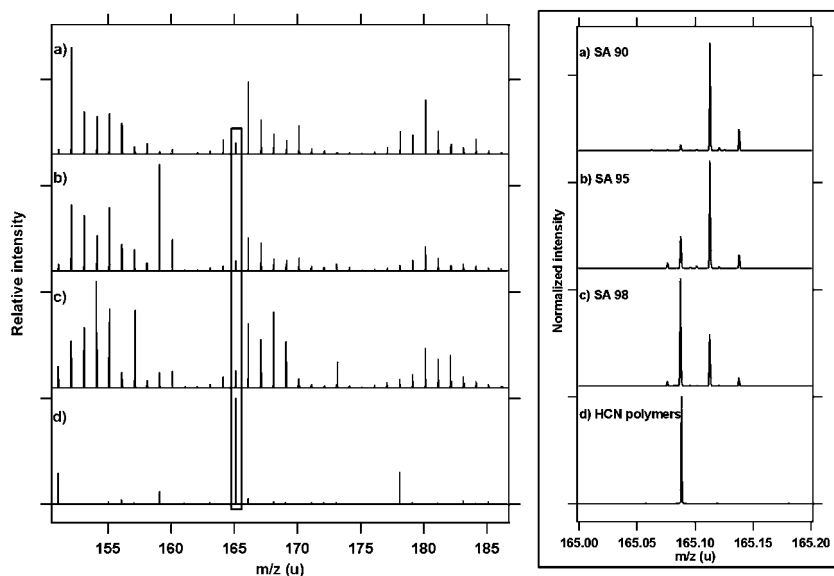


Fig. 3 Positive mode ESI Orbitrap spectrum in the 150–185 m/z region. (a) SA90, (b) SA95, (c) SA98, (d) HCN polymers. The inset gives a close-up on m/z 165 with intensities normalized for better visualization.

The elemental analysis results, infrared spectra and very high resolution mass spectra clearly indicate that the HCN polymers have a much simpler composition than the three tholins studied. At first, their composition appears closer to the composition of SA98 than of SA95 or SA90. In order to better determine if some of the molecules identified in the HCN polymers are present as well in the tholins, we next focus on a few specific ions representative of the molecules present in the HCN polymers. We first determine if ions with the same chemical composition are present in the tholin samples and then we perform MS/HRMS measurements in order to show if these ions have the same chemical structure.

Comparison of the HCN polymers and tholins

Fig. 4 presents a very high resolution mass spectrum of HCN polymers in the mass range m/z 150–300. From these data, we have identified several families of molecules in the HCN polymers. All molecules of a same family present an offset of m/z 27, the mass of HCN. For instance we have identified pure $(\text{HCN})_n$ polymers from m/z 54 to m/z 891 (*i.e.* from $n = 2$ to $n = 33$). In order to compare tholins and HCN polymers, we have selected six molecules (m/z 109, 165, 178, 195, 244 and 261) from five distinct families. Three of these families are highlighted in Fig. 4. The m/z 109 ion ($(\text{HCN})_4$ molecule) was selected because of its importance in HCN polymerization processes evoked in the literature.^{17,36} The m/z 244 ion ($(\text{HCN})_9$ molecule) was selected because it is the base peak in the mass spectrum of HCN polymers. The other molecules were selected because they are the most intense of their respective family, which are in turn the most intense families after the pure HCN one. The m/z 165 ion belongs to the family identified as $(\text{HCN})_x\text{H}_2$ ($x = 6$), the m/z 178 ion to the $(\text{HCN})_x\text{NH}$ ($x = 6$) family, the m/z 195 ion to the $(\text{HCN})_x\text{N}_2\text{H}_4$ ($x = 6$) family, and finally the m/z 261 ion to the $(\text{HCN})_x\text{NH}_3$ ($x = 9$) family. The different ions and their respective families are summarized in Table 2.

A summary of the (non)-detection of six selected HCN polymer ions in the three tholin samples is presented in Table 2. The Table shows that the trends presented

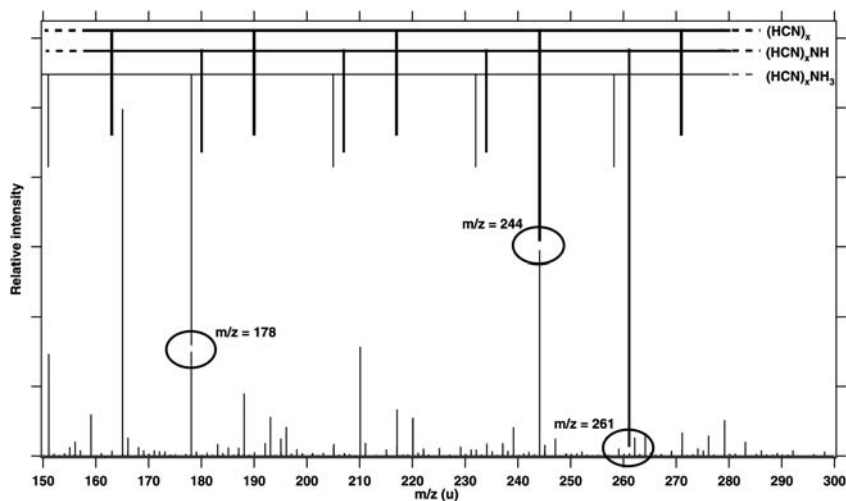


Fig. 4 Positive mode ESI Orbitrap spectrum of HCN polymers in the 150–300 m/z region. Three different families are highlighted along with the specific ions studied here (Table 2).

Table 2 Chemical formula, measured and theoretical m/z and Δppm as well as their HCN polymers family of the six ions studied here. The (non)-detection of these ions in the three tholin samples is also given. “++”: major ion at its nominal m/z , “+”: minor ion at its nominal m/z , “-”: non-detected

HCN polymers family	Main ion in the HCN polymer sample				Tholins		
	Chemical formula	Measured m/z	Theoretical m/z	Δppm	SA98	SA95	SA90
(HCN) _x	C ₄ H ₅ N ₄ ⁺	109.0506	109.0509	−2.6	++	+	—
(HCN) _x H ₂	C ₆ H ₉ N ₆ ⁺	165.0882	165.0883	−0.58	++	++	+
(HCN) _x NH	C ₆ H ₈ N ₇ ⁺	178.0833	178.0836	−1.2	++	+	—
(HCN) _x N ₂ H ₄	C ₆ H ₁₁ N ₈ ⁺	195.1096	195.1101	−2.7	+	+	—
(HCN) _x	C ₉ H ₁₀ N ₉ ⁺	244.1055	244.1054	+0.35	++	+	—
(HCN) _x NH ₃	C ₉ H ₁₃ N ₁₀ ⁺	261.1320	261.1319	+1.3	—	+	—

above for C₆H₉N₆⁺ can be generalized to the other HCN polymer ions: they are detected in SA98 and to a lesser extent in SA95 but are mostly absent from SA90. The HCN polymer ions are systematically the ions containing the most N atoms at a given nominal m/z in the tholins. This is again consistent with the lower C/N ratio in HCN polymers than in any of the tholins and the increasing C/N ratio from SA98 to SA90 (Table 1). Only C₉H₁₃N₁₀⁺ has a slightly different behavior: it is present in SA95 but is absent from both other samples.

Although HCN polymer ions are present in SA98, their relative intensity in a given ion cluster is fairly low, as illustrated in Fig. 3 for C₆H₉N₆⁺ at m/z 162. However, the relative intensity of the peaks in the mass spectra is not directly correlated with the molecules concentration in the samples as their solubility and ionization efficiency may be different. Our HCN polymers are almost entirely soluble in methanol suggesting that those present in the tholins must have been extracted during the solubilization protocol. Ionization efficiency with an electrospray in the positive mode mostly depends on the proton affinity of the molecules, which is difficult to determine without knowing their exact structure. However, the ionization efficiency of

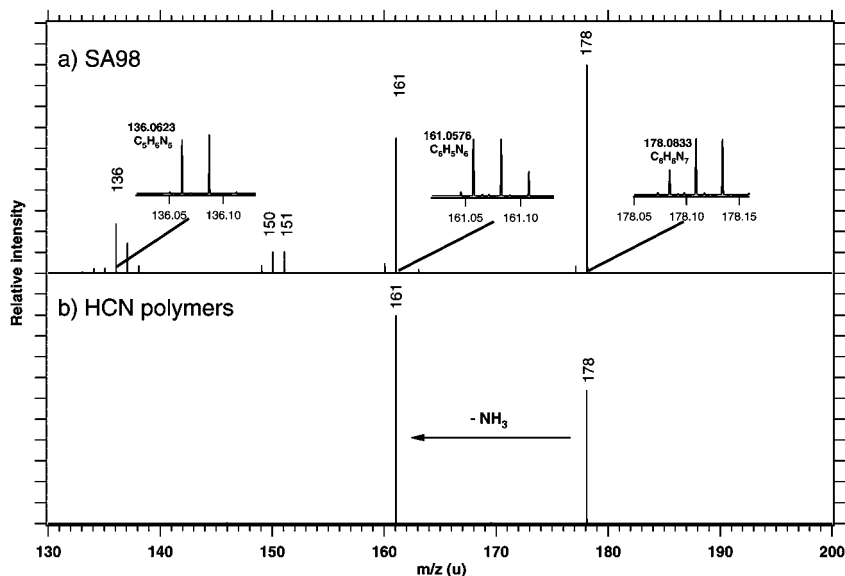


Fig. 5 Positive mode ESI Orbitrap MS² spectrum of *m/z* 178. (a) SA98, the inset gives a close-up on *m/z* 178, *m/z* 161 and *m/z* 136, (b) HCN polymers.

the HCN polymers was excellent and it is difficult to believe that their ionization efficiency is systematically lower than that of the tholins. To summarize, the low intensity of the HCN polymer ions in the tholins most likely reflects a real low abundance of these molecules in the tholin samples.

While the very high resolution mass spectra provide unambiguously the atomic composition of the molecules, they do not give much information on their structure as only general trends can be derived. In order to determine whether the same isomers are present in both HCN polymers and tholins, representative ions have been selected and used as precursor ions in MS/HRMS experiments. This technique has already been used on tholins and supported the presence of amino and nitrile functionalities in the samples studied.³⁵ Fig. 5 shows a characteristic MS² spectrum of *m/z* 178 for HCN polymers and SA98. The results of MS² experiments for the four major HCN polymer ions identified in SA98 (Table 2) are compared to the results obtained for the HCN polymer sample in Fig. 6. The low intensity of the HCN polymer ions in the tholin samples precludes from performing any further MSⁿ.

We first note that the loss of NH₃ is the main fragment for *m/z* 165, 178 and 244 in HCN polymers. This indicates that NH₂ represents a significant fraction of the HCN polymers, in agreement with the IR and NMR spectra. The two ions at *m/z* 109 and 244 are from the same family ((HCN)_x with *x* = 4 and 9, respectively) and it came as a surprise that these two ions exhibit a very different fragmentation pattern. The ion at *m/z* 109 loses HCN exclusively, while the ion at *m/z* 244 loses mainly NH₃, a small fraction of HCN and NH₂CN. This implies a non-trivial structural evolution inside a same family, probably invalidating the process of linear polymerization.

While the analysis of the fragmentation patterns of HCN polymers is straightforward, those of the tholins must be interpreted with caution. First, for instrumental reasons, the selection window for the precursor ion cannot be narrower than 1 u and a mixture of ions with a different chemical composition is actually selected in the case of the tholin samples (Fig. 3). This implies that most of the fragment ions can originate from more than one parent ion. As shown for example in Fig. 5, for the MS² of *m/z* 178 in SA98, the fragment at *m/z* 136 C₅H₆N₅⁺ can be attributed to a loss of NH₂CN from C₆H₈N₇⁺ as well as a loss of C₃H₆ from C₈H₁₂N₅⁺.

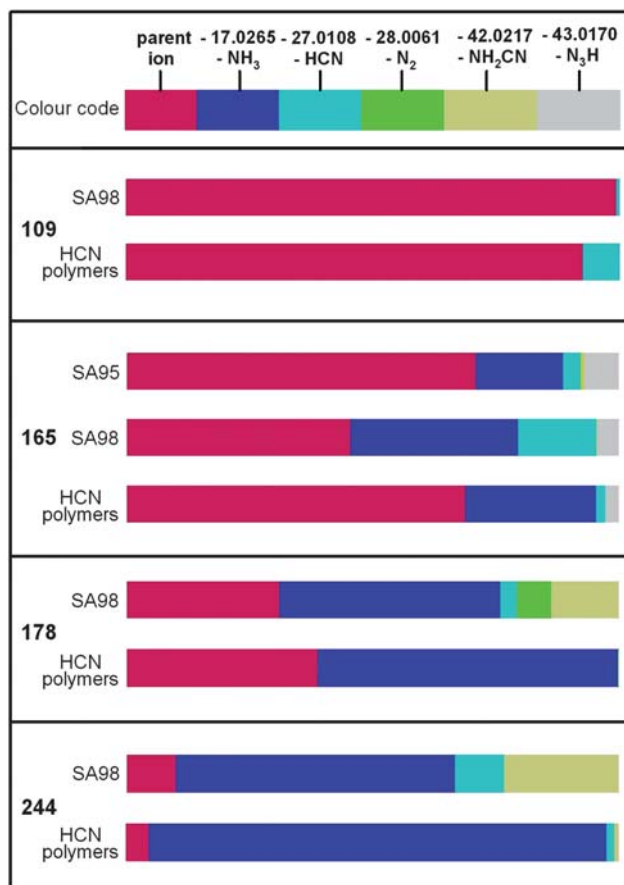


Fig. 6 Graphical representation of the MS² data for *m/z* 109, *m/z* 165, *m/z* 178 and *m/z* 244 from SA98 and HCN polymers. MS² data for *m/z* 165 from SA95 are included as well.

Only the loss of NH₃ and HCN can be systematically traced back to C₆H₈N₇⁺ as the single parent ion. Next, tholins are obviously complex mixtures, and it may be possible that at a given same exact mass isomeric molecules are present, which will each exhibit their specific fragmentation signatures in the MS/HRMS. MS² experiments were obtained for *m/z* 165 in SA95 as well as in SA98 and in both cases major fragments include the loss of NH₃, HCN and N₃H, although the relative intensity of the loss of HCN and N₃H are reversed. This comparison illustrates the typical variability in the fragments intensity for two different samples with a same group of ions having different relative intensities.

Taking all these considerations into account, it is remarkable to see how similar are the tholins' and HCN polymers' dissociation patterns for the same nominal *m/z*. First, the percentage of fragmentation (intensity of the parent ion vs. sum of the intensity of the fragments) of the four parent ions is similar in SA98 and HCN polymers, with increasing fragmentation from *m/z* 109 to 165 to 178 to 244. Next, in both samples, the loss of NH₃ is by far the main fragment for the three heaviest ions, while for *m/z* 109 the only major fragment corresponds to the loss of HCN. Other major fragments in SA98 (loss of N₂ and NH₂CN for *m/z* 178, loss of NH₂CN for *m/z* 244) observed with very low intensities in HCN polymers may be explained by the further presence of other ions/isomers at this same nominal *m/z* in the tholin sample.

MS² fragments from SA98 are hence compatible with the fragments from HCN polymers, suggesting that the ions (or at least the major isomer) have a similar structure. This shows the very detailed description of complex mixtures that can be obtained with our LTQ-Orbitrap instrument. However, the interpretation of the data is rather difficult *a priori* and further work is needed in order to totally confirm our results. For example, further studies using pure compounds of known structure are necessary to gain understanding on the fragmentation pathways of molecules.

Conclusion

Mass spectrometry confirmed the relative molecular simplicity of HCN polymers compared to tholins already suggested by IR and NMR spectroscopy. Very high resolution and exact mass measurements coupled to MS/HRMS techniques revealed that HCN polymers are at best a minor component of tholins. This result indicates that the similar appearance of the IR spectrum of tholins and HCN polymers is only due to a similar distribution of functional groups rather than a detailed structural identity. An in-depth study of the composition of HCN polymers from their very high resolution mass spectrometry and MSⁿ will be presented in a forthcoming work.³⁷

Titan's tholins are currently produced in a wide variety of experimental setups that employ different gas mixtures, energy sources, temperatures, and pressures.^{1,2,6,10,11,35} However, the refractive index of only one kind of tholins has been characterized over a broad wavelength range (0.01–1000 μm).¹ As a consequence, these tholins have been used as a standard when retrieving the optical properties of Titan.⁸ It appears that their albedo resembles that of Titan's actual aerosols in the visible range but that there are significant differences in the infrared.²⁶ For example, the VIMS results from occultation data show a lack of the 3 and 4.6 μm tholin features in the Titan aerosols.³⁸ The characterization of the optical properties of the tholins generated in the PAMPRE experiment is currently underway³⁹ and it will be interesting to compare the Titan albedos to these measurements.

MS/HRMS experiments on tholins proved to be difficult to interpret because of the high number of peaks at each nominal *m/z* making the assignment of a single parent to each fragment almost impossible. Therefore, it is challenging to retrieve some information on the structure of each ion individually. However, a broad picture of the tholins' composition in terms of chemical functionality could be obtained by performing systematic analyses of a large number of ions. For example, C₂N₃⁺ has been identified as a major ion as well as an ubiquitous fragment in APPI-TOF spectra of SA98, suggesting that it is an important building brick in the growth of this tholins.¹³ The most common fragments will be compared to a database of MSⁿ fragments of known standards in both positive and negative ionization mode. Another approach could be to simplify the spectra by running the sample through an HPLC column before injecting it into the mass spectrometer.

These results highlight the importance and necessity of very high mass resolution, accurate mass measurements and MSⁿ experiments for a more coherent and in-depth characterization of complex organic samples. Development of very high resolution (*m/Δm* > 10⁵) mass spectrometers for spaceflight capable of *in situ* sampling of the atmosphere and the surface of Solar System bodies is mandatory.

Acknowledgements

This work was partly supported by ANR-07-BLAN-0123, Cible 2007 of the Rhone-Alpes Region and the CNRS interdisciplinary program Origines Planetes Vie (OPV). V. V. is grateful to the European Commission for the Marie Curie International Reintegration Grant No. 231013. R. T. thanks the CNRS Chemistry Institute for an ATIPE grant.

References

- 1 B. N. Khare, C. Sagan, E. T. Arakawa, F. Suits, A. Callcott and M. W. Williams, *Icarus*, 1984, **60**, 127–137.
- 2 B. N. Tran, J. C. Joseph, J. P. Ferris, P. D. Persans and J. J. Chera, *Icarus*, 2003, **165**, 379–390.
- 3 S. L. Miller, H. C. Urey and J. Oro, *J. Mol. Evol.*, 1976, **9**, 59–72.
- 4 H. Cottin, M.-C. Gazeau and F. Raulin, *Planet. Space Sci.*, 1999, **47**, 1141–1162.
- 5 W. Hagen, L. J. Allamandola and J. M. Greenberg, *Astrophys. Space Sci.*, 1979, **65**, 215–240.
- 6 P. Coll, D. Coscia, N. Smith, M.-C. Gazeau, S. I. Ramirez, G. Cernogora, G. Israel and F. Raulin, *Planet. Space Sci.*, 1999, **47**, 1331–1340.
- 7 D. P. Cruikshank, H. Imanaka and C. M. Dalle Ore, *Adv. Space Res.*, 2005, **36**, 178–183.
- 8 P. Rannou, F. Hourdin, C. P. McKay and D. Luz, *Icarus*, 2004, **170**, 443–462.
- 9 C. deBergh, B. Schmitt, L. V. Moroz, E. Quirico and D. P. Cruikshank, in *The Solar System beyond Neptune*, ed. M. A. Barucci, H. Boehnhardt, D. P. Cruikshank and A. Morbidelli, University of Arizona Press, Tucson, 2008, pp. 483–506.
- 10 H. Imanaka, B. N. Khare, J. E. Elsila, E. L. O. Bakes, C. P. McKay, D. P. Cruikshank, S. Sugita, T. Matsui and R. N. Zare, *Icarus*, 2004, **168**, 344–366.
- 11 C. Szopa, G. Cernogora, L. Boufendi, J. J. Correia and P. Coll, *Planet. Space Sci.*, 2006, **54**, 394–404.
- 12 E. Quirico, G. Montagnac, V. Lees, P. F. McMillan, C. Szopa, G. Cernogora, J.-N. Rouzaud, P. Simon, J.-M. Bernard, P. Coll, N. Fray, R. D. Minard, F. Raulin, B. Reynard and B. Schmitt, *Icarus*, 2008, **198**, 218–231.
- 13 N. Carrasco, I. Schmitz-Afonso, J.-Y. Bonnet, E. Quirico, R. Thissen, O. Dutuit, A. Bagag, O. Laprévotte, A. Buch, A. Giuliani, G. Adandé, F. Ouni, E. Hadamcik, C. Szopa and G. Cernogora, *J. Phys. Chem. A*, 2009, **113**, 11195–11203.
- 14 N. Sarker, A. Somogyi, J. I. Lunine and M. A. Smith, *Astrobiology*, 2003, **3**, 719–726.
- 15 P. Pernot, N. Carrasco, R. Thissen and I. Schmitz-Afonso, *Anal. Chem.*, 2010, **82**, 1371–1380.
- 16 S. Derenne, E. Quirico, C. Szopa, G. Cernogora, B. Schmitt, V. Lees and P. F. McMillan, *Proceedings of the 39th Lunar and Planetary Science Conference*, League City, Texas, 2008.
- 17 C. N. Matthews and R. D. Minard, *Faraday Discuss.*, 2006, **133**, 393–401.
- 18 C. D. Neish, A. Somogyi, J. I. Lunine and M. A. Smith, *Icarus*, 2009, **201**, 412–421.
- 19 C. N. Matthews and R. E. Moser, *Nature*, 1967, **215**, 1230–1234.
- 20 J. Aleon, C. Engrand, F. Robert and M. Chaussidon, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2001, **65**, 4399–4412.
- 21 E. Quirico, C. Szopa, G. Cernogora, V. Lees, S. Derenne, P. F. McMillan, G. Montagnac, B. Reynard, J.-N. Rouzaud, N. Fray, P. Coll, F. Raulin, B. Schmitt and R. D. Minard, *Proceedings of the IAU Symposium 251: Organic Matter in Space*, Hong Kong, China, 2008.
- 22 N. Fray, Y. Bénilan, H. Cottin, M.-C. Gazeau, R. D. Minard and F. Raulin, *Meteorit. Planet. Sci.*, 2004, **39**, 581–587.
- 23 D. E. Budil, J. L. Roebber, S. A. Liebman and C. N. Matthews, *Astrobiology*, 2003, **3**, 323–329.
- 24 E. Hadamcik, J.-B. Renard, G. Alcouffe, G. Cernogora, A. C. Levasseur-Regourd and C. Szopa, *Planet. Space Sci.*, 2009, **57**, 1631–1641.
- 25 M. G. Tomasko, B. Archinal, T. Becker, B. Bézard, M. Bushroe, M. Combes, D. Cook, A. Coustenis, C. de Bergh, L. E. Dafoe, L. Doose, S. Douté, A. Eibl, S. Engel, F. Gliem, B. Grieger, K. Holso, E. Howington-Kraus, E. Karkoschka, H. U. Keller, R. Kirk, R. Kramm, M. Küppers, P. Lanagan, P. Lellouch, M. Lemmon, J. Lunine, E. McFarlane, J. Moores, G. M. Prout, B. Rizk, M. Rosiek, P. Rueffer, S. E. Schröder, B. Schmitt, C. See, P. Smith, L. Soderblom, N. Thomas and R. West, *Nature*, 2005, **438**, 765–778.
- 26 M. G. Tomasko, L. Doose, S. Engel, L. E. Dafoe, R. West, M. Lemmon, E. Karkoschka and C. See, *Planet. Space Sci.*, 2008, **56**, 669–707.
- 27 C. N. Matthews, *Planet. Space Sci.*, 1995, **43**, 1365–1370.
- 28 C. N. Matthews and R. E. Moser, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, 1966, **56**, 1087–1094.
- 29 R. D. Minard, W. Yang, P. Varma, J. Nelson and C. N. Matthews, *Science*, 1975, **190**, 387–389.
- 30 R. E. Moser, A. R. Clagget and C. N. Matthews, *Tetrahedron Lett.*, 1968, **9**, 1599–1608.
- 31 R. E. Moser and C. N. Matthews, *Experientia*, 1968, **24**, 658–659.
- 32 Völker, *Angew. Chem.*, 1960, **72**, 379–384.
- 33 C. B. Warren, R. D. Minard and C. N. Matthews, *J. Org. Chem.*, 1974, **39**, 3375–3378.
- 34 E. Sciamma-O'Brien, N. Carrasco, C. Szopa, A. Buch and G. Cernogora, *Icarus*, accepted.

-
- 1 35 A. Somogyi, C.-H. Oh, M. A. Smith and J. I. Lunine, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.*, 2005, **16**,
850–859.
- 36 J. P. Ferris, P. C. Joshi, E. H. Edelson and J. G. Lawless, *J. Mol. Evol.*, 1978, **11**, 293–311.
- 37 J.-Y. Bonnet, in preparation.
- 5 38 A. Bellucci, B. Sicardy, P. Drossart, P. Rannou, P. D. Nicholson, M. Hedman, K. H. Baines
and B. Burrati, *Icarus*, 2009, **201**, 198–216.
- 39 E. Sciamma-O’Brien, in preparation.

Structure and composition of HCN polymer through high resolution mass spectrometry

Jean-Yves Bonnet¹, Roland Thissen^{1*}, Maëliiss Frisari¹, Véronique Vuitton¹, Éric Quirico¹, François-Régis Orthous-Daunay¹, Odile Dutuit^{1,4}, Léna Le Roy², Nicolas Fray², Hervé Cottin², Sarah M. Hörst³ and Roger V. Yelle³.

¹Institut de Planétologie et d'Astrophysique de Grenoble (IPAG), Grenoble France,

²Laboratoire Interuniversitaire des Systèmes Atmosphériques (LISA), Créteil France,

³Lunar and Planetary Laboratory (LPL), Tucson Arizona.

⁴Space Research Institute, Austrian Academy of Science, Graz, Austria.

*corresponding author, roland.thissen@obs.ujf-grenoble.fr

Abstract

Nitrogen rich compounds are found in numerous planetary environments such as planetary atmospheres, meteorites and comets. To better understand the structure and composition of this natural organic material, laboratory analogues have been studied. Though HCN polymers have been studied since the beginning of the 19th century their structure and composition are still poorly understood. In this work we report the first extended high resolution mass spectrometry study of HCN polymers. The mass spectra of the polymer contain hundreds of peaks to which we try to assign an elemental composition. Elemental analysis has been used to constrain the molecular formulae and isotopic signatures have also been used to confirm them. The large quantity of amine functions observed with both infrared (IR) spectroscopy and mass spectrometry indicates that amine groups are present in most chains found in HCN polymer. Collision Induced Dissociation (CID) Tandem (MSⁿ) measurements were also performed on eight molecular ions and aromatic rings have been identified.

Keywords: HCN polymers, composition, structure, mass spectrometry, MS/MS.

1.Introduction

HCN polymers are complex polymeric materials, composed of carbon, nitrogen and hydrogen. They have been scrutinized for a long time because such materials are suspected to be present on a wide variety of solar system objects and beyond [1-4]. HCN polymers and other complex nitrogenated organics are believed to potentially form in the cometary environment [5-7], on the surface of icy satellites in the outer solar system [6-8] and in planetary atmospheres [9,10]. For example it has been suggested that they are present in Titan aerosol analogues, so-called Titan tholins (complex CHN containing material produced by RF discharges in N_2/CH_4 gas mixture) [11] although it has been shown that they only represent a minor fraction of tholins [12]. It has also been proposed that HCN polymers make up part of the refractory organic fraction of comets and they probably constitute a solid reservoir that releases gaseous CN producing a CN distributed source in cometary atmospheres [22-24]. However their presence has not been confirmed yet by laboratory analyses of cometary grains, even though nitrile signatures have been observed by IR and XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure) spectroscopy of Stardust particles [21].

Both HCN and NH_3 have been detected in cometary environment [13,14] and in the laboratory, pure HCN polymers result from the direct polymerization of HCN molecules, which can be fastened by addition of a base such as ammonia (NH_3). HCN polymers exhibit a large variety of properties, solubilities and compositions. They are thus a family of solids rather than a

pure and reproducible polymer [15]. The study of HCN polymer is complicated by difficulties in controlling the experimental conditions, which is the major source of heterogeneity between samples. HCN polymers are reactive and they hydrolyze to form prebiotic molecules such as amino acids and even polypeptides [16-20,33,38]. Although such compounds (HCN polymers) are of great interest in various planetary issues and were first observed more than 200 years ago (Proust 1806 and Gay-Lussac 1815) then called prussic acid, they have never been analyzed by high resolution mass spectrometry (HRMS). IR and NMR spectroscopies provide a glimpse into the polymeric structure and show that HCN polymers are relatively simple in terms of chemical diversity [12, 25-28]. A previous study involving mass spectrometry of HCN polymers was briefly reported by Minard et al. [15].

We report here the first extended HRMS study of HCN polymer seeking to explore their chemical structure and composition in order to identify some of the chemical structures. This work follows the comparison of HCN polymers and Titan tholins by HRMS presented in Vuitton et al. [12]. In this paper, we will also draw the attention to the intrinsic complexity observed within a given sample of HCN polymer. The HCN polymer used in this study was synthesized at the Laboratoire Interuniversitaire des Systèmes Atmosphériques (LISA, Créteil, France).

2. Materials and methods

2.1 Samples

Numerous methods have been proposed to synthesize HCN polymer (see [12] and references within). In our case, it was produced by direct polymerization of HCN molecules mixed with 10%

ammonia as previously described by Matthews and Moser 1967 [20]. Due to its toxicity, HCN is not a commercial product. Therefore pure HCN must be made before producing a polymer.

In our case, HCN is produced by the reaction between NaCN (Aldrich 98%) and stearic acid ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$, Merck, 97%). The two powders are introduced in equimolar proportions in a vacuum manifold maintained at low pressure ($<10^{-5}$ mbar) for a few hours in order to remove all the adsorbed water and trapped air. The mixture is heated to 350 K under dynamic vacuum to melt the stearic acid and drive the acid/base reaction between stearic acid and CN^- , resulting in the production of sodium stearate, HCN gas and traces of CO_2 and formic acid (HCOOH). The resulting gases are then collected and condensed in a trap cooled to the temperature of liquid nitrogen (77K). The ice is then slowly heated to 140 K to sublimate trace impurities in the ice except HCN, which remains frozen at those temperature and pressure conditions ($<10^{-5}$ mbar). The sample purity is checked using IR spectroscopy and the main contaminant is found to be formic acid (HCOOH) in a minor abundance.

Polymerization is performed as follows: HCN and NH_3 (Air Liquide 99.995%) are mixed at room temperature in a sealed flask in proportions of $\text{HCN}:\text{NH}_3=10:1$ at room temperature. Since the polymerization reaction is exothermic, the flask is kept in a water bath, to prevent a temperature increase. In the flask, NH_3 is mostly gaseous and HCN is mostly liquid. At the equilibrium, the reactive liquid is composed of HCN, NH_3 , NH_4^+ and CN^- . As the reaction occurs, a solid appears slowly in the flask and its color evolves from yellow to orange, to brown and finally to black. We let the reaction progress for 51 days and collect the resulting black powder after pumping all the volatiles still present in the flask.

2.2 Analytical techniques

2.2.1 Elemental analysis

Elemental analyses of HCN polymers used in this study were obtained by combustion for C, N and H simultaneously and by pyrolysis for O. The very limited oxygen content was checked by pyrolysis as oxygen can be involved in the polymerization reaction due to residue of formic acid (HCOOH) in the pure HCN. The measured C, N, H and O mass percentages are shown in Table 1, along with the C/N, C/H and C/O elemental ratios.

2.2.2 Infrared spectroscopy

Infrared spectra were acquired using a Fourier transform Hyperion 3000 infrared microscope (Bruker), operating in the range $700\text{--}3800\text{ cm}^{-1}$ with a spectral resolution of 4 cm^{-1} . The samples were crushed onto a diamond window. The spectra were acquired under high vacuum ($<10^{-5}$ mbar) to minimize the contribution of adsorbed water. Each spectrum is the average of 200 individual scans.

2.2.3 Mass spectrometry

The HCN polymer used in this study were dissolved in methanol with an initial concentration of $1\text{ mg}\cdot\text{ml}^{-1}$, followed by 30 min sonication. The solid is almost completely soluble in pure methanol. Nevertheless the samples were centrifugated at 9000 g for 3 minutes in order to clearly separate the liquid from the small fraction of remaining solid. The supernatant was then introduced into an LTQ-Orbitrap XL mass spectrometer (Thermo Fischer Scientific) equipped with the Ion Max ElectroSpray Ionization (ESI) source which was used with a spray voltage of 3.5

kV in positive ionization mode and 3.7 kV in negative ion mode. The tube lens voltage was maintained at 50 V (-50 V in the negative mode) and the transfer tube was heated to 275°C. The sample was infused into the ionization system by flow infusion at a rate of 3 $\mu\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$. External calibration of the Orbitrap was performed daily using the manufacturer's Calmix calibration solution in the mass range $m/z=200$ -2000.

Full scan mode mass spectra were acquired using a mass range from $m/z=50$ to 1000 divided into two subranges of $m/z=50$ to 300 and $m/z=150$ to 1000. The lowest mass accessible with the Orbitrap is 50 Da. Full mass spectra correspond to the average of roughly 300 spectra collected in 10 minutes. The Orbitrap has a resolving power ($m/\Delta m$) of 10^5 up to $m/z=400$. With this resolving power we are able to measure the exact mass of each ionizable molecule of the solution with accuracy better than 5 ppm (on average 2 ppm). This high resolution and accuracy allows for the use of the exact mass to attribute the molecular formulae. The mass defect is a powerful tool to constraint the molecular formulae as only one combination of C, N and H can reproduce the mass defect within 5ppm in the whole mass range considered in this study. Tandem mass spectrometry (MS/HRMS) was also performed on HCN polymers using a strict and repetitive protocol in the LTQ ion trap, using helium as the activation gas and final mass analysis being performed in the Orbitrap. The normalized collision energy was set to 30% (the absolute collisional energy is not known) with an activation time of 30ms and an isolation window of 1.2Da. In this technique, ions (parent ions) within the isolation window are selected in the LTQ ion trap, and their internal energy is increased by collision with He, until the weaker bonds are broken, producing specific ions (daughter ions). In our case, this technique allows measuring the exact masses of the neutral fragment, as the final products are measured in the Orbitrap (high

resolution mass analyzer). Using the LTQ, specific daughter ions can be selected and further fragmented iteratively. This repetitive fragmentation has been applied five times consecutively starting from the parent ion at $m/z = 244$ ($C_9H_{10}N_9^+$). This iterative process is ultimately limited by the availability of signal. MS/MS spectra correspond to the average of 5 min of acquisition.

Data acquisition was performed using the LTQ Tune Plus software (Thermo Fischer Scientific) and data processing was performed using custom software developed at the Lunar and Planetary Laboratory (University of Arizona) and at the Institut de Planétologie et d'Astrophysique de Grenoble (France). Molecular formulae were calculated assuming that no oxygen is present in the sample.

3. Results and discussion

3.1 Elemental analysis

The elemental analysis, in weight percentages, of HCN polymer allows us to derive the C/H, C/N and C/O ratios as summarized in Table 1. The verified low abundance of oxygen allows us to calculate molecular formulae containing only C, N and H atoms and demonstrates the high level of purity of the HCN polymer with very little contamination or remaining pollution coming from the synthesis protocol. From the C/H and C/N ratios we can derive an atomic excess of 19% for hydrogen and 4% for nitrogen both with respect to carbon, this excess represent less than 3 wt% of the whole polymer.

3.2 Infrared spectroscopy

A typical infrared spectrum of HCN polymers is shown in Figure 1. As a comparison a spectrum of tholins, a solid composed of H, C and N, initially designed to study the Titan's atmosphere aerosols, recorded on the same instrument is also displayed. Tholins are produced by Pampre experiment [39]. Though not all the spectral bands are fully understood, the HCN polymer spectrum shows prominent amine and nitrile features. The amine band is composed of numerous contributions with some of them potentially attributable to hydrogen bound amines (around 3190 cm^{-1}) and other to free amines (no hydrogen bond) around 3350 cm^{-1} . No clear methyl (CH_2 , CH_3) features are visible. The nitrile band around 2200 cm^{-1} is composed of two clear contributions that were described in Carrasco et al. 2009 [29]. The most intense feature in this region can be confidently assigned to nitriles linked to aromatic ring at 2215 cm^{-1} and the second feature at 2180 cm^{-1} can be assigned to nitriles linked to unsaturated chains. A complex feature is visible at 1650 cm^{-1} and below. This feature is composed of the signatures of different chemical functional groups, mainly C=N and amine bending modes, with the possible contribution of ring structures. These spectra clearly demonstrate the relative simplicity of HCN polymers in terms of chemical diversity as their infrared features are relatively sharp compared to the broad bands of tholins.

3.3 High resolution mass spectrometry (HRMS)

HRMS has been demonstrated to be a suitable technique for the analysis of complex organics such as tholins and HCN polymers (12,30). ESI-HRMS enables an analysis of complex organics without previous separation or derivatization, and therefore provides a snapshot of all the molecules that are readily soluble and ionizable in the initial material. ESI is a soft ionization

method that does not fragment molecules and reveals them as protonated positive ions or deprotonated negative ions. The resolving power and dynamic detection range of the Orbitrap, allow us to access the isotopic signature (^{13}C and ^{15}N) of intense ions in addition to their mono-isotopic peaks in the spectra. For the sake of clarity, isotopic signatures are treated in a dedicated part of the results section, and all the other representations contain only mono-isotopic (i.e. corresponding to the most abundant natural isotope of ^{12}C , ^{14}N , ^1H) signatures. Let us mention that ESI is known to produce sometimes sodium adducts instead of protonated ions. The precision of measurements in the low mass region and the positive assignment of ions without any sodium inclusion led us to rule out this kind of adduct in ESI ions from HCN polymers. In this section, the general description of the spectrum will be the first step to the analysis of the molecular content of our HCN polymer. The assigned molecular formulae and their relationship will be used as a cornerstone to identify major compounds in the polymer, and their fragmentation behavior will be analyzed to identify some molecular structures.

3.3.1 General description of the mass spectrum and molecular formulae assignment

Figure 2 represents the global mass spectrum of HCN polymers (logarithmic normalized intensities *versus* mass to charge ratio) between $m/z=50$ and 1000 in positive ion mode (panel A) and in negative ion mode (panel B). The ionization method does not fragment molecules and therefore each spectral peak corresponds to a unique molecular formula but could correspond to multiple isomers. Evaluation of the mass distribution of molecules in the polymers shows that the signal is dominated by 20 intense peaks while the majority of the peaks have much lower intensities in both positive and negative modes. HCN polymer ions were successfully detected

from the mass 55.0286 ($\text{C}_2\text{H}_3\text{N}_2^+$) to the mass 996.3792 ($\text{C}_{37}\text{H}_{34}\text{N}_{37}^+$) with maximum intensities below $m/z=400$ representing a cumulative intensity of 82% of the whole signal and the assigned peaks have intensities between 0.01 and 2.5×10^6 counts (between 1×10^{-6} and 1 in normalized intensities) for the positive spectrum. For the negative spectrum HCN polymer ions were detected from 53.0150 ($\text{C}_2\text{H}_1\text{N}_2^-$) to 601.2905 ($\text{C}_{22}\text{H}_{29}\text{N}_{22}^+$) also with maximum intensities below $m/z=400$, representing a cumulative intensity of 92% of the whole signal and the assigned peaks have intensities between 8.77 and 1.3×10^7 counts (between 6×10^{-7} and 1 in normalized intensities). This represents a dynamic range for ion detection better than 10^6 . Figure 3A shows the evolution of the mass defects (black squares: decimal fractions of the exact mass) for all the measurements (raw spectrum, before molecular formula calculation) in positive mode. Three clear groups of mass defects are observed, the first corresponds to HCN polymers, the second corresponds to doubly charged ions (of HCN polymers) and the third corresponds to contamination (or molecular noise, i.e. species that are present in the environment of the mass spectrometer and arise in the spectrum, though they are not present in the solution). This contamination is also present in the blank spectra. Figure 3A and 3B show also the mass defects (i.e. the decimal fraction of the exact mass) of the peaks that have been assigned to a molecular formula (light blue triangles, representing 4.5% of the total number of peaks in positive mode and 23% in negative mode and about 90% of the cumulative intensity in both modes) and three simulated mass defect evolutions of pure polymeric CH_2 polymer ($(\text{CH}_2)_x$: red circles), pure HCN polymer ($(\text{HCN})_x$: blue dots) and HCNO polymer ($(\text{HCNO})_x$: red triangles). The CH_2 and HCNO patterns were chosen because of their extreme mass defect tendencies (high and low mass defects respectively), compared to the HCN polymer. The molecular assignment (i.e. passage

from the ion mass to the molecular formula) is based on the exact mass measurement and the mass defect. As the exact masses of the ions are measured with a very high resolution ($\geq 10^5$ up to $m/z = 400$) and a very good accuracy (within 2ppm), the mass defect (i.e. the decimal fraction of the measured mass) is a direct function of the mass defects of the atoms building the ion. Then by combining atomic mass defects of carbon, nitrogen and hydrogen we are able to calculate theoretical mass defects and to compare them with the measured ones. As a good agreement is found between theoretical and measured mass defects (< 2 ppm) the assignment is taken into account. The spectra are, prior to assignment, internally calibrated using exact masses of molecules that are unambiguously present in the polymer see [37] for more details about formulae assignment. The identified molecular formulae resemble the evolution of HCN polymer-like mass defects, plus a few molecules that we attribute to molecular noise. The same representation is also displayed in Figure 3B for the negatively charged ions. The same distribution of mass defects is observed with two major differences: (i) no multiply charged ions can be observed and (ii) smaller extent (in mass, no assignments above $m/z=600$) of the negatively ionized HCN polymer molecules. The distribution of the molecular mass defects, around the simulated pure HCN polymer mass defect evolution, is due to the diversity of molecules present in the real sample. This shows that our method of molecular formula calculation is efficient enough to separate the real HCN polymer molecules from the noise (electronic and contamination) and that HCN polymer is more complex than a simple repetition of HCN elements. The ions present in positive and negative modes have mostly different molecular formula, and the use of the two complementary polarities gives us a more precise overview of the whole polymer. This comes from the ionization method that adds or removes a

proton to the molecule and is controlled by the ability of the molecule to gain or lose a proton (i.e. the chemical functions that are present in the molecule and that can be protonated or deprotonated respectively in positive and negative mode).

Though simpler than tholins (12), the HCN polymer is composed of at least 1723 different molecular ions among which 1337 are mono-isotopic from the positive spectrum and 325 different molecules with 262 mono-isotopic from the negative spectrum.

3.3.2 Isotopic signatures a tool for assignment validation

A further proof of the validity of the molecular formula assignments is given by the isotopic signature of the most intense peaks in the spectrum. Figure 5 shows the simulated position of the $C_6H_9N_6^+$ molecular ion (vertical line in Figure 5A and 5B) and its simulated isotopic signatures (vertical lines in Figure 5C). Our simulation includes the carbon and nitrogen isotopes. As both mono-isotopic and isotopic signatures match with the spectra (solid line) both in exact mass and in relative intensities (though there is a symmetric undermeasurement of small peaks) of the isotopic peaks, it confirms that the assigned molecular formula is correct. The agreement of isotopic patterns has been positively checked in the same way for the 10 most intense peaks of the positive spectrum as a high signal to noise ratio is mandatory to see the isotopic peaks.

3.3.3 Interpretation of the molecular formulae

Once molecular formulae have been assigned to the peaks, a modified Van Krevelen diagram (used in petroleomics, (31)), shown in Figure 5 for the positive ions and Figure 6 for the negative ions, can be used to visualize all of the mono-isotopic molecules. A modified Van Krevelen

diagram plots the H/C ratio *versus* the N/C ratio. The pink circle close to the center of the graph represents the averaged H/C = 1.28 (corresponding C/H = 0.78) and N/C = 1.05 (corresponding C/N = 0.95) ratios, with an intensity weighting, of all the points in the diagram. The pink triangle represent the expected H/C and N/C ratios from elemental analysis and the pink square correspond to the averaged H/C and N/C ratios with no weighting. Figure 6 displays the same representation of the data set for the negative mode. The distribution in mass and the organization of the molecules around the point (1;1) is the same as for the positive mode. The pink circle close to the center of the graph represents the averaged H/C = 0.920 (corresponding C/H = 1.079) and N/C = 1.008 (corresponding C/N = 0.990) ratios, with an intensity weighting, of all the points in the diagram. The pink triangle represent the expected H/C and N/C ratios from elemental analysis and the pink square correspond to the averaged H/C and N/C ratios with no weighting. The averaged (taking into account both negative and positive modes) ratios are C/H = 0.90 and C/N = 0.97 and are in relatively good agreement with the elemental analysis of the polymer considering the small amount of negatively charged ions identified. The pink square at the center of the graphs represents the averaged C/N and C/H ratios with no weighting. Those two different ways to calculate the averaged values (with or without weighting) demonstrates the relevance of the information contained in the intensity. The fact that we reach a value close to the one given by the elemental analysis means that intensity of the peaks mostly comes from the abundance of the molecules in the sample. No considering the fact that the number of molecules is huge in positive ionization mode compare to the negative ones and that the elemental analysis was performed on the whole polymer, we calculate the averaged H/C and N/C ratios of the whole polymer (negative and positive) weighted by the number of molecules.

This calculation results in $H/C = 1.22$ ($H/C = 1.19$ from elemental analysis) and a $N/C = 1.04$ ($N/C = 1.04$ from elemental analysis).

It is clear that as the molecular mass increases, both ratios tend toward a value of 1 as it can be expected for HCN polymer resulting from HCN addition. In those Van Krevelen diagrams the H/C and N/C patterns can be fitted linearly toward the point (1;1). The observed linear patterns (all converging toward the point (1;1) on this diagram) are not coincidental; they represent families of molecules, the members of which are separated by the exact mass of HCN (27.0108 Da). The molecular formulae can be rewritten based on those families. For example the molecule $C_6H_9N_7$ can therefore be rewritten as $(HCN)_6 NH_3$ and will therefore belong to the $(HCN)_x NH_3$ family (with an x value that varies between 2 and 37 in our spectra). As the repetitive pattern of a family is identified, we can look for this family through the entire mass range.

Figure 7 shows the evolution of intensity of the 22 most intense families (among 243) that have been identified in positive mode and are summarized in Table 2. The family detections are validated by the distribution of the intensities as a function of the mass; for all the families it follows the general distribution shown in Figure 2 (essentially depending on instrumental transmission and ionization efficiency). The identification of those families is the same for the negative mode even if fewer molecules have been identified. Since the molecules in a given family are separated by the exact mass of HCN, HCN monomer seems to be the repetitive pattern involved as a molecular building block.

This observation is corroborated by the (HCN) Kendrick mass defect diagram shown in Figure 8A for the positive ions and Figure 8B for the negative ions. This diagram shows the evolution of the Kendrick mass defect *versus* the exact Kendrick mass that corresponds to the normalization of the exact measured mass to fit with a repetitive pattern of normalized mass. For instance, it is possible to use a HCN mass of 27 instead of 27.0108, using equations (1) and (2) from (35).

$$\text{Exact Kendrick mass} = \text{Exact measured mass} * (27/27.0108) \quad (1)$$

$$\text{Kendrick mass defect} = (\text{nominal mass} - \text{exact Kendrick mass}) \quad (2)$$

The nominal mass is the entire fraction of the exact mass. Several patterns have been tested CH₂, HN₃, CH₂NH (not shown) and HCN. The repetitive pattern is found to be HCN as it is the one that draws the most extended horizontal lines.

The huge matrix built up by all the family roots can be simplified; all the roots can be constructed by a combination of 4 components that are NH, C, N₂ and H₂. Nevertheless, even if 243 different families have been identified in the spectrum, some families are absent. This is the case for all the families like N_y and H_y where y is an odd number while there is no limitation for the carbon for which in observed C_z families, z can be odd or even. Secondly, when associated with carbon in the roots, the number of nitrogen or the number of hydrogen is always even. When combined together, the number of hydrogen is always even when the number of nitrogen is even and respectively when the number of nitrogen is odd. This correlates to the so-called “nitrogen rule” and explicitly shows that the ions detected, though very complex and encompassing a great variety, are never radical ions.

3.3.4 Structural analysis and tandem mass spectrometry (MS/HRMS)

While the patterns observed in the molecular formulae can provide insight into the general organization of the polymer, the understanding of the structures present in the sample provides additional constraints. To do that, tandem mass spectrometry (MS/MS) with the Orbitrap as a final analyzer (High resolution: MS/HRMS) was used. This kind of study was previously described by Neish et al. 2010 [38] to identify structures in hydrolyzed tholins.

Tandem mass spectrometry or MS/HRMS was used to investigate the structure of eight molecules contained in the HCN polymer. Those ions were selected because their intensity is high enough to see the fragment peaks in the spectrum, except for $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{N}_8^+$ ($m/z=195$) which was chosen because the mass of the most intense ion in its family (guanidine CH_6N_3 at $m/z=60$) was too low to record the fragmentation spectrum. Figure 9 presents the results of MS/HRMS experiments for the eight ions investigated here (summarized in Table 3). The major fragment for $\text{C}_6\text{H}_9\text{N}_6^+$ ($m/z=165$), $\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_7^+$ ($m/z=178$), $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{N}_7^+$ ($m/z=192$), $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{N}_8^+$ ($m/z=195$), $\text{C}_8\text{H}_9\text{N}_8^+$ ($m/z=217$), $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{N}_9^+$ ($m/z=244$) and $\text{C}_9\text{H}_{13}\text{N}_{10}^+$ ($m/z=261$) is NH_3 while for $\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_4^+$ ($m/z=109$) the main loss observed is that of HCN.

This clearly demonstrates that amines are present as a significant fraction in HCN polymer. But ions at $m/z=109$, 217 and 244 (that all belong to the $(\text{HCN})_x$ family, with $x=4, 8$ and 9 , respectively) do not exhibit identical fragmentation patterns. This indicates a more complex evolution within a given family of molecules; a simple linear polymerization scheme is not valid. Rather reorganization of the structure seems to happen during the polymerization process. This is consistent with the TMAH/GCMS study of Minard et al. [15] that demonstrates the presence

of N bearing heterocycles in HCN polymer, which are not formed by simple monomer addition. It is also consistent with the work of Matthews and Minard [18] who proposed a pathway for building ring structures during the polymerization. In addition the fragmentation pattern of $C_4H_5N_4^+$ ($m/z=109$), which has a low fragmentation efficiency, shows that the structure is resistant to the collision induced dissociation, which may indicate the presence of an aromatic ring in the structure.

Further interpretation of the fragmentation pattern requires the use of standard molecules. Accordingly we have acquired fragmentation spectra of pure standards and compared them with spectra of HCN polymer. The ion $C_4H_5N_4^+$ at $m/z=109$ corresponding to the $C_4H_5N_4^+$ formula is of great interest as previous studies have suggested that the tetramer of HCN is an important intermediate in the polymerization process (36) (37). Figure 10 shows the fragmentation pattern of $m/z=109$ in the HCN polymers (panel A) and three standard molecules at the same mass (panel B and C) with the same molecular formula, but of known structure, diaminomaleonitrile (DAMN), 4(5)-Amino-1H-imidazole-5(4)-carbonitrile and 3-Amino-4-cyanopyrazole respectively. This figure shows that those three isomers are not present in HCN polymer, in significant amount, because their fragmentation patterns do not match the spectrum of the HCN polymer. This is consistent with the observation of (34) that DAMN is a crystalline product during the polymerization and that it is not soluble in liquid HCN. The low fragmentation efficiency of the HCN polymer ion is consistent with an aromatic ring structure linked to a short chain. Let us note that this technique of dissociation to elucidate structure of unknown ions is limited by the fact that the HCN polymer may not be isomerically pure, which implies that several isomers can be present at a given exact mass. Thus the fragmentation spectrum of HCN polymers could be

the combination of the fragmentation patterns of multiple isomers. As a consequence we can just conclude that DAMN is not the major ion at $m/z = 109$.

Nevertheless, iterative MS/MS spectra can reveal the structure of a given molecule through successive removal of chemical functional groups that constitute the molecular backbone. With this aim, the iterative MS/MS spectra of the $m/z=244$ molecule ($C_9H_{10}N_9^+$ from the $(HCN)_x$ family), is of great interest. The succession of fragmentations is shown in Figure 11. The first parent ion selected is $C_9H_{10}N_9^+$, the most intense peak in the spectrum (i.e. $m/z=244$). The high fragmentation efficiency is consistent with an elongated structure; the main fragment is NH_3 which is consistent with a chain containing amine groups.

This is also consistent with the strong signatures of amine in the infrared spectrum of the HCN polymer. Then the lighter ion, $C_9H_7N_8$ at $m/z=227$ ($C_9H_8N_8^+$: $m/z=244 - NH_3$) is selected, becoming the new parent ion, and broken. This ion has a lower fragmentation efficiency and the main fragment is HCN. For the two next ions, $m/z=200$ ($C_8H_7N_7^+$: $m/z=227 - HCN$) and $m/z=173$ ($C_7H_6N_6^+$: $m/z=200 - HCN$), the only fragment is HCN. The molecular backbone then seems to be constructed of HCN monomers. The MS/HRMS experiment ended because the signal to noise ratio was too low when trying to break the ion $C_6H_5N_5^+$ ($m/z=146$). Finally, the conclusion of this iterative MS/MS measurement is that HCN polymer molecules seem to have a backbone constituted by HCN monomer. Then reorganization can occur to form aromatic rings even at low mass ($C_4H_5N_4^+$: $m/z=109$). Additionally, the aromatic rings can be linked to chains of various lengths that have amine groups. Another argument can be evoked to strengthen the idea of aromaticity of some molecules. This is the evolution of a hybrid index. This index is equal to

DBE/(C+N), i.e. the double bond equivalent divided by the number of heavy atoms (carbon and nitrogen). The majority of the polymer molecules lie between 0.5 and 1. This means that the polymer molecules are high unsaturated and that this unsaturation is carried out by conjugated chains such as imines (or polyimines) and also by aromatic (or heteroaromatic) cycles.

4. Conclusion

In conclusion, high resolution mass spectrometry is a very sensitive and suitable technique to study complex organic molecules [30] and thus HCN polymers. This technique gives results in good agreement with previous studies: NMR [34] and TMAH/GCMS [15]. This technique is also of great interest for trying to interpret and understand the structures of molecules present in HCN polymers. The use of tandem mass spectrometry allows for deeper characterization of the molecules present in HCN polymer than is possible through the use of mass spectrometry alone and can be used as a tool to confirm or invalidate structures. It has been shown that molecules are constituted by HCN monomers and that chains have amine groups. It has also been shown that aromatic rings are present in HCN polymers. In this study, comparison of the fragmentation pattern of HCN polymers and standard molecules is a key step in understanding fragmentation processes by providing insight into the behavior of different chemical functional groups during MS/HRMS.

This is the first extended study to use very high resolution mass spectrometry to analyze HCN polymer and additional analytical efforts should provide further insight into the composition of HCN polymers. In this way the use of liquid chromatography coupled with high resolution mass spectrometry could be of great interest for deeper discrimination between different isomers.

Study of laboratory analogues of planetary organic materials through the use of mass spectrometry is necessary for accurate interpretation of the low resolution mass spectrometry data obtained by current spacecraft and also for development of future high resolution flight instruments.

Acknowledgement

This work was supported by ANR-07-BLAN-0123, Cible 2007 of Rhône-Alpes Region, CNES Astrobiology/Exobiology, and the CNRS program Origines Planètes Vie (OPV). Véronique Vuitton is grateful to the European Commission for the Marie Curie International Reintegration Grant No. 231013. Lena Le Roy is the recipient of a CNES/Région Centre grant for her PhD work. Sarah M. Hörst is supported by a NASA Earth and Space Sciences Fellowship NNX08AX62H. Sarah M. Hörst and Roger V. Yelle are supported by a NASA Planetary Atmospheres Grant NNX09AB586 and JPL subcontract 1372177 under the NASA Astrobiology Institute.

Bibliography

- [1] Boonman, A.M.S., et al. 2001, The Astrophysical Journal, Vol. 553, pp. L63-L67.
- [2] Ehrenfreund, P. et Charnley, S. B. 2000, Annual Review of Astronomy and Astrophysics, Vol. 38, pp. 427-483.
- [3] Pardo, J. R., Cernicharo, J. et Goicoechea, J. R. 2005, The Astrophysical Journal, Vol. 628, pp. 275-282.
- [4] Woeller, F. et Ponnampereuma, C. 1969, Icarus, Vol. 10, pp. 386-392.

- [5] Baratta, G. A. and Strazzulla Asteroids, Comets, Meteors 1991, 1992. pp. 41-44.
- [6] Cruikshank, Dale P. et al., 1991, Icarus, Vol. 94, pp. 345-353.
- [7] Rettig, T. W., et al. 1992, The Astrophysical Journal, Vol. 398, pp. 293-298.
- [8] Strazzulla, G. 1999, Planetary and Space Sciences, Vol. 47, pp. 1371-1376.
- [9] Imanaka, Hiroshi et Smith, Mark A. 28, 2010, Proceedings of the National Academy of Sciences, Vol. 107, pp. 12423-12428.
- [10] Matthews, C. N. 1997, Advances in Space Research, Vol. 19, pp. 1087-1091.
- [11] Budil, D. E., et al. 2003, Astrobiology, Vol. 3, pp. 323-329.
- [12] Vuitton, Veronique, et al. The Royal Society of Chemistry, 2010, Faraday Discussion, Vol. 147 pp. 495-508.
- [13] Festou, M. C., Keller, H. U. et Weaver, H. A. in *Comets II*, 2004.
- [14] Despois, D., et al. 1986, Astronomy and Astrophysics, Vol. 160, p. L11-L12.
- [15] Minard, R. D., et al. 1998, Origins of Life and Evolution of the Biosphere, Vol. 28, pp. 461-473.
- [16] Liebman, S. A., Pesce-Rodriguez, R. A. et Matthews, C. N. 3, 1995, Advances in Space Research, Vol. 15, pp. 71-80.
- [17] Matthews, C. N. et Minard, R. D. 2006, Chemical Evolution of the Universe, Faraday Discussions, 2006, Vol. 133, p.393-401.
- [18] Matthews, C. N. et Minard, R. D. 2008, Vol. 251, pp. 453-458.

[19] Matthews, C N et Moser, R E. 4, 1966, Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, Vol. 56, pp. 1087-1094.

[20] Matthews, C. N. et Moser, R. E. 1967, Nature, Vol. 215, pp. 1230-1234.

[21] Sandford, S. A., et al. 2006, Science, Vol. 314, pp. 1720.

[22] Fray, N. PhD thesis, Université Paris XII. 2004.

[23] Fray, N., et al. 2005, Planetary and Space Sciences, Vol. 53, pp. 1243-1262.

[24] Cottin, H. et Fray, N. 2008, Space Science Review, Vol. 138, pp. 179-197.

[25] Garbow, Joel R., et al. 2, 1987, Macromolecules, Vol. 20, pp. 305-309.

[26] Matthews, C. N., et al. 1984, Origins of Life, Vol. 14, pp. 243-250.

[27] McKay, R. A., et al. 6, 1984, Macromolecules, Vol. 17, pp. 1124-1130.

[28] Schaefer, J., et al. 1982, Applied Spectroscopy, Vol. 36, pp. 179-182.

[29] Carrasco, N., et al. 2009, Journal of Physical Chemistry A, Vol. 113, pp. 11195-11203.

[30] Sarker, N., et al. 2003, Astrobiology, Vol. 3, pp. 719-726.

[31] Wu, Zhigang et al. , 2004, Analytical Chemistry, Vol. 76, pp. 2511-2516.

[32] Moser, R. E., Claggett, A. R. et Matthews, C. N. 13, 1968, Tetrahedron Letters, Vol. 9, pp. 1599-1603.

[33] Mamajanov, I. et Herzfeld, J. 13, 2009, The Journal of Chemical Physics, Vol. 130, pp. 134503.

[34] Hughey, CA, et al. 19, 2001, Analytical Chemistry, Vol. 73, pp. 4676-4681.

[35] Minard R. et al. , Science, 1975, Vol. 190, pp. 387-389.

[36] Matthews, C. N. 1995, Planetary and Space Sciences, Vol. 43, pp. 1365-1370.

[37] Hörts, S.M., 2011, PhD thesis, University of Arizona, Tucson.

[38] Neish, C. D., et al. 2010, Astrobiology, Vol. 10, issue 3 pp. 337-347.

[39] Szopa, C. et al 2006, Planetary and Space Science, Vol 54, pp. 394-404

Figure 1:

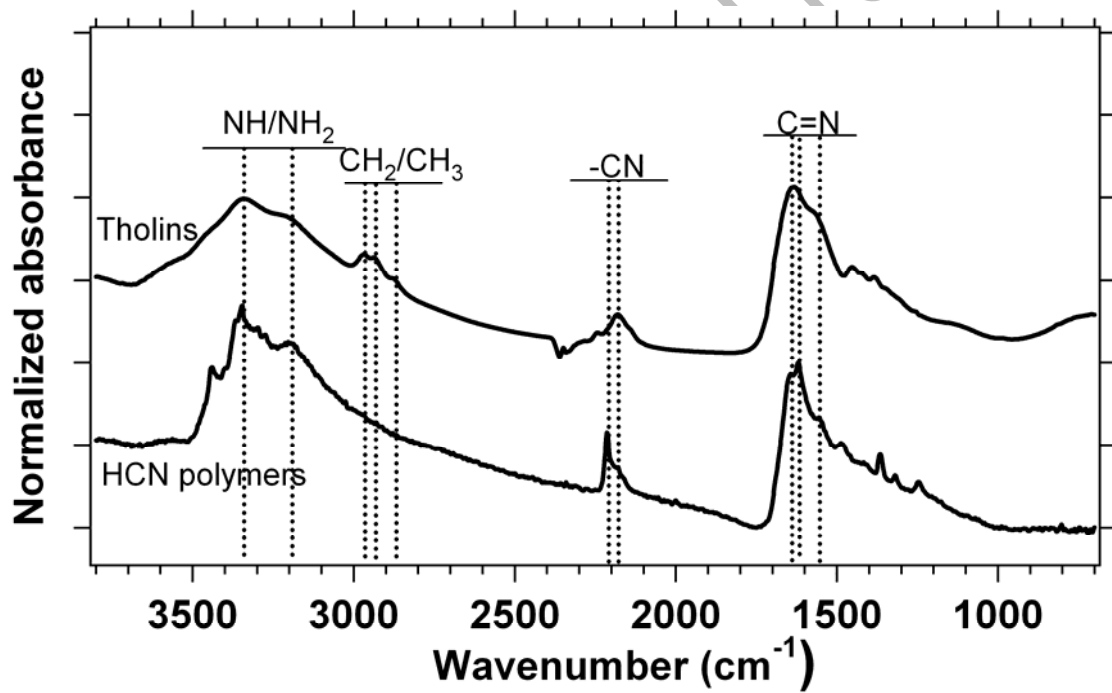


Figure 2:

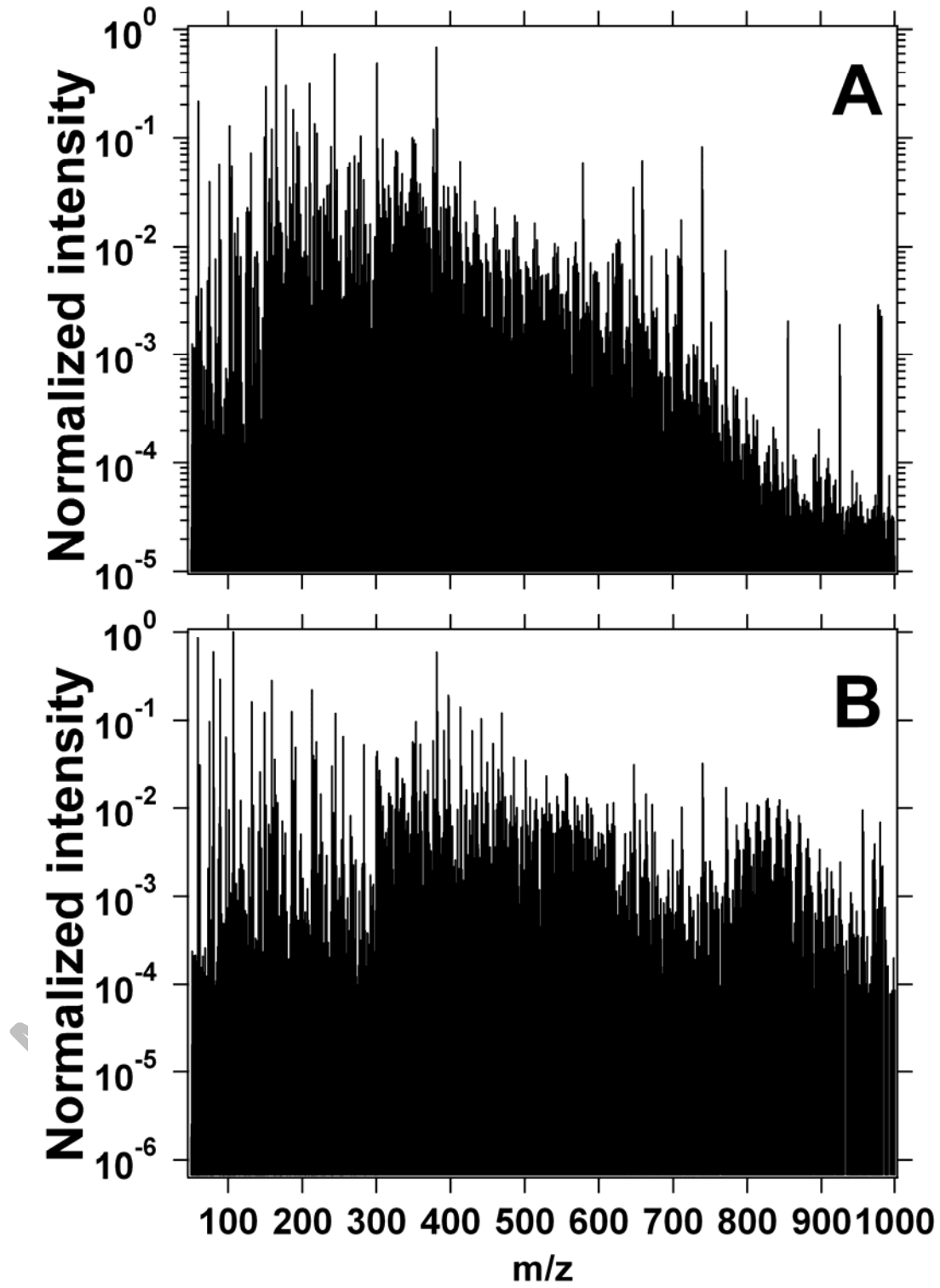


Figure 3:

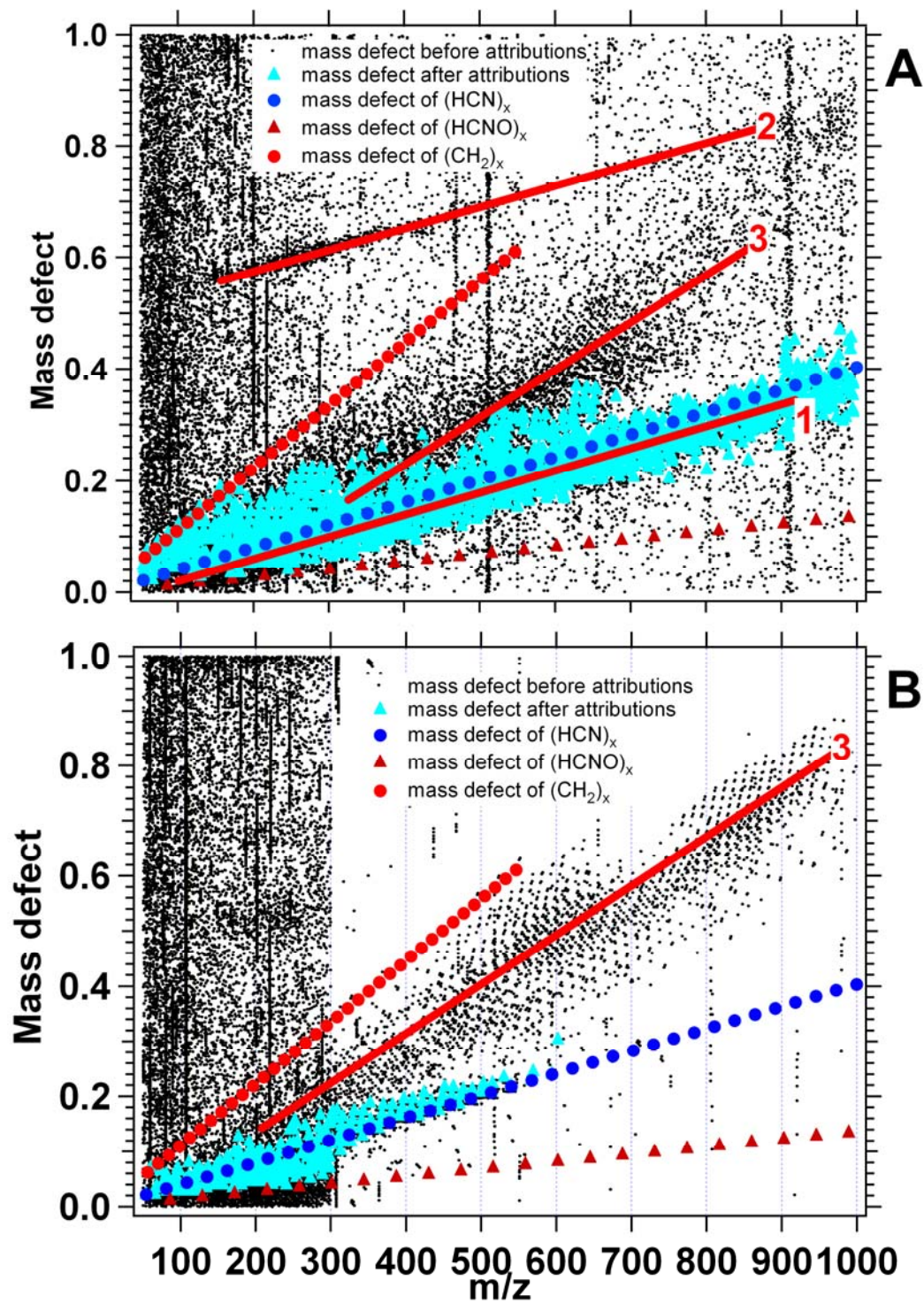


Figure 4:

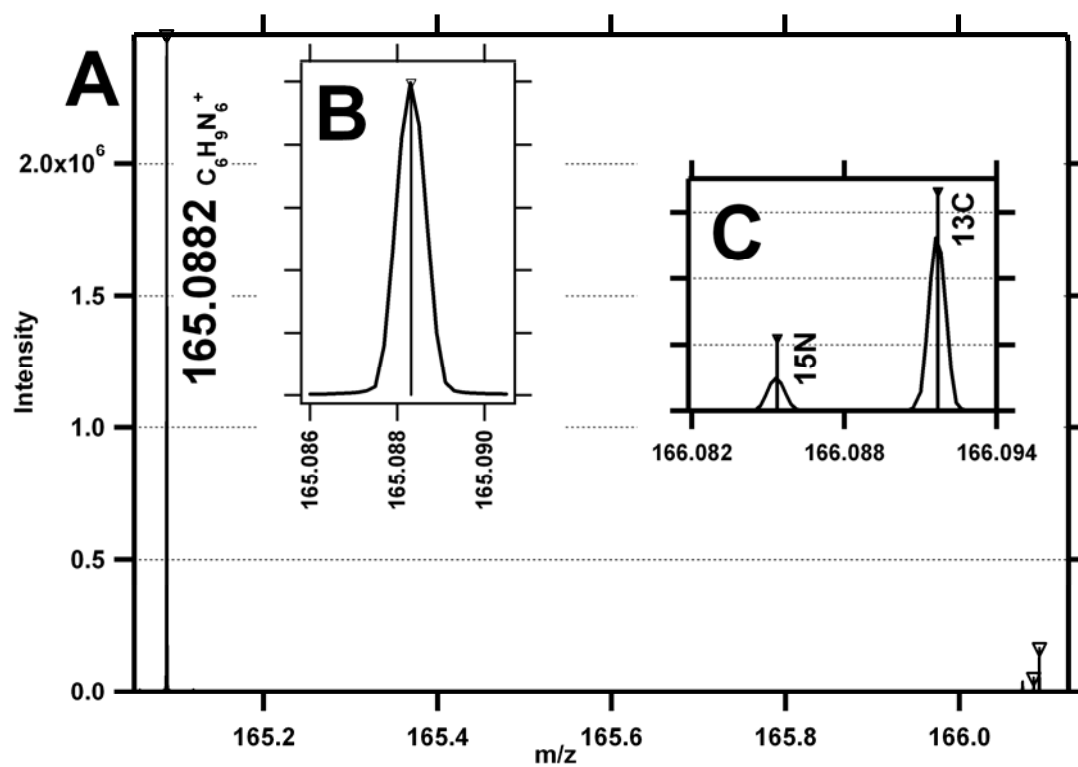


Figure 5:

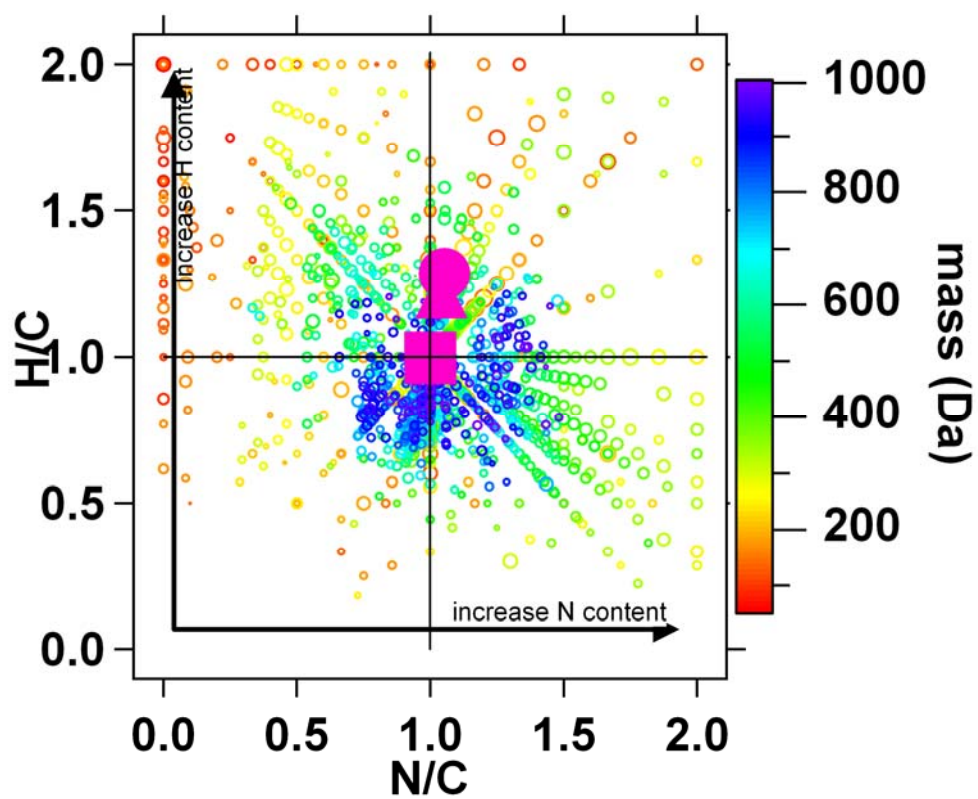


Figure 6:

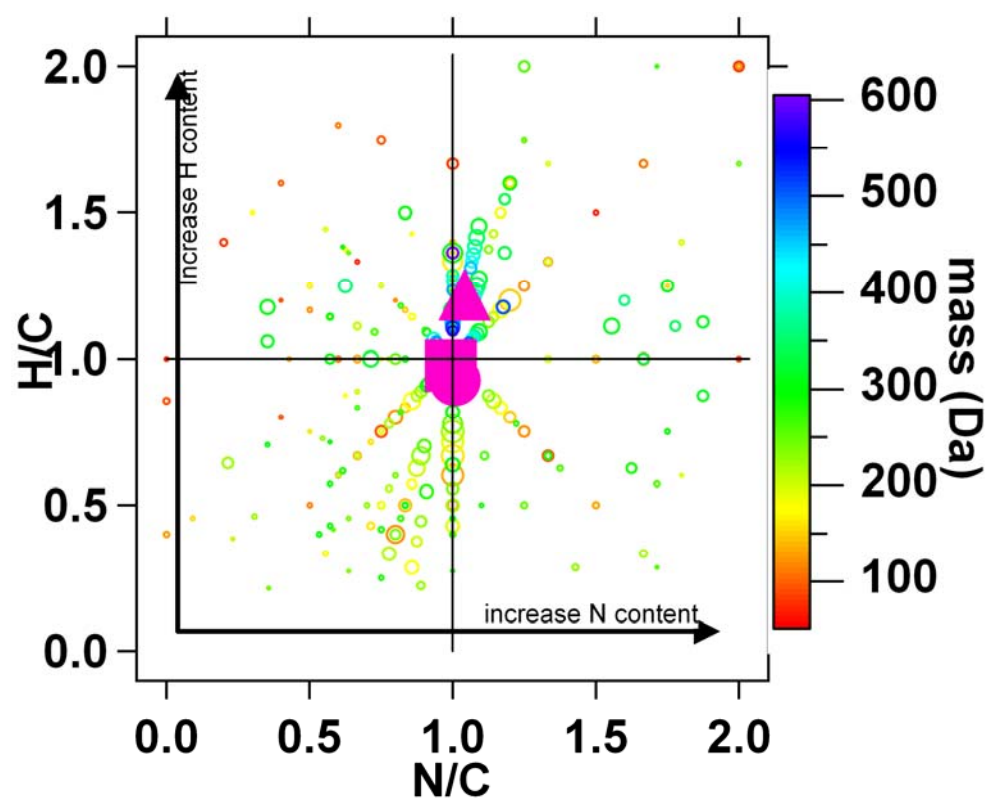


Figure 7:

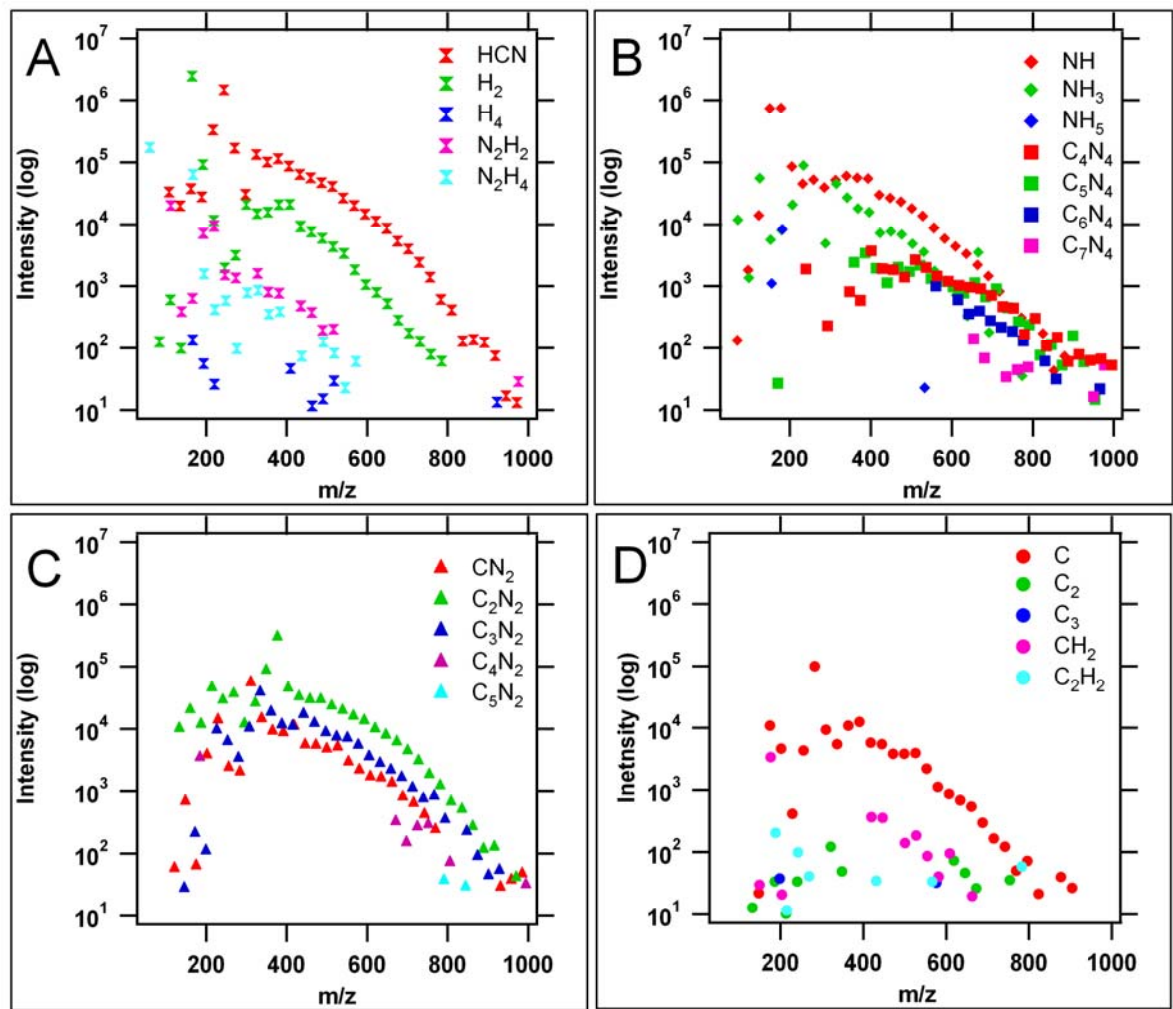


Figure 8:

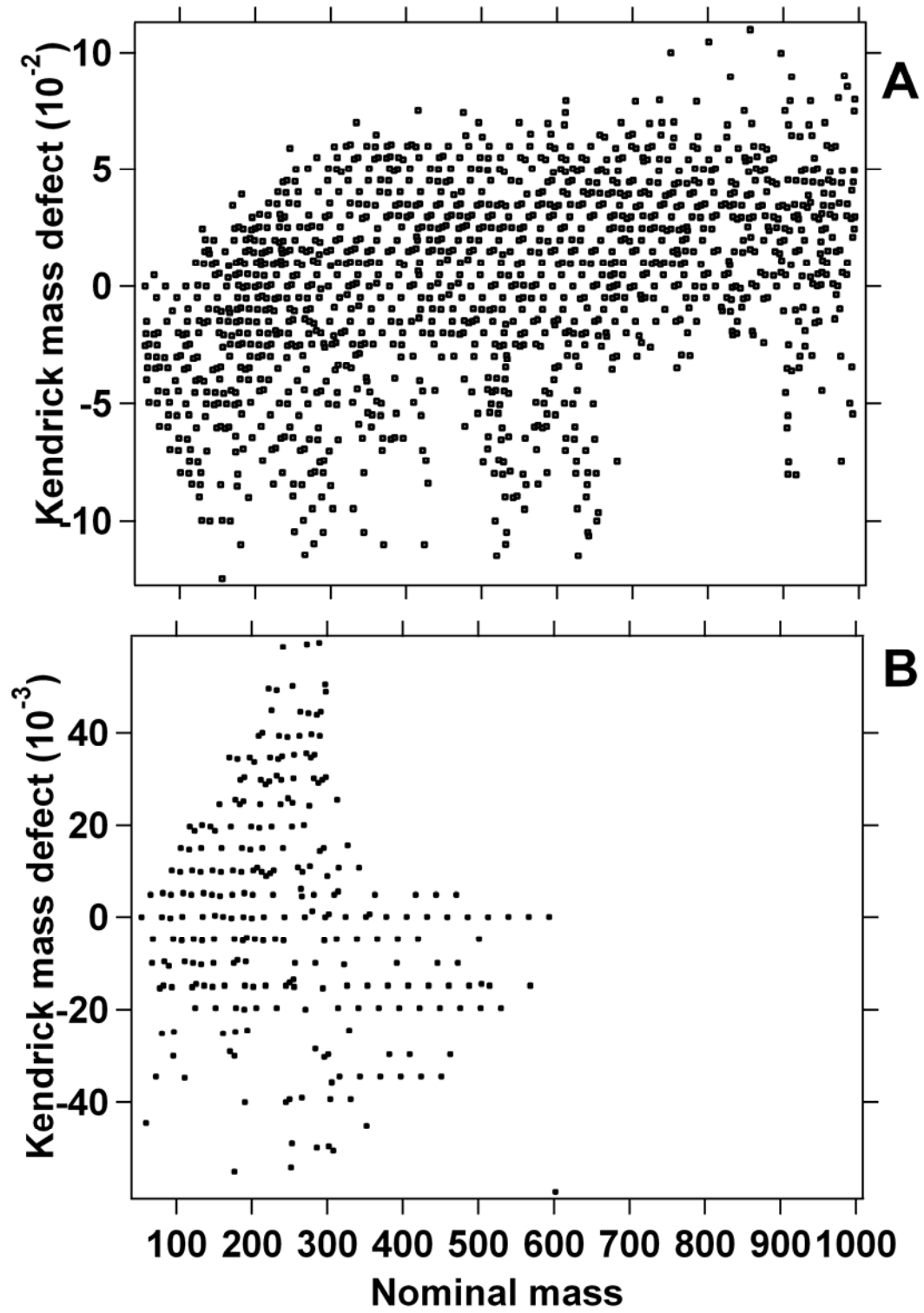


Figure 9:

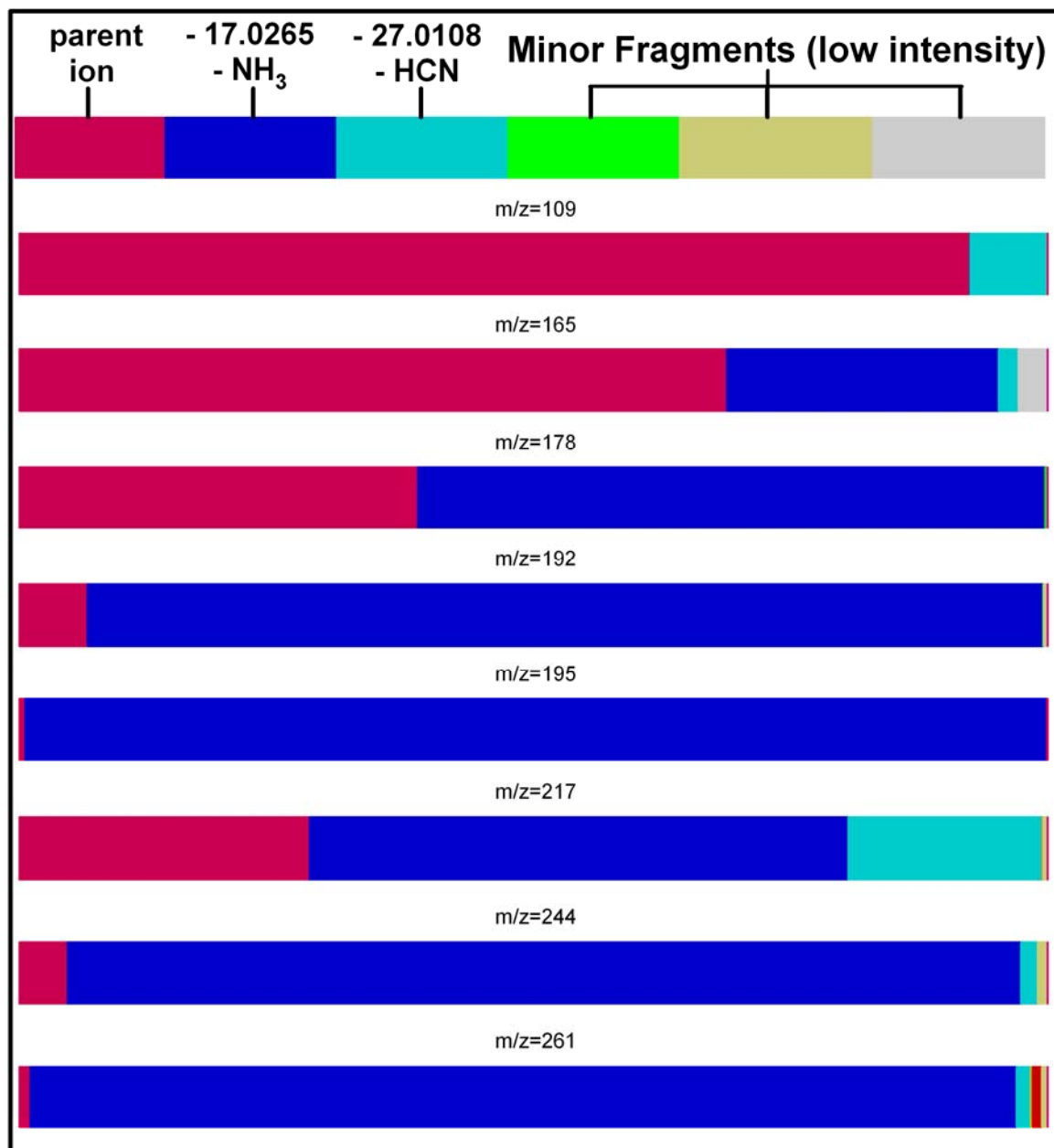
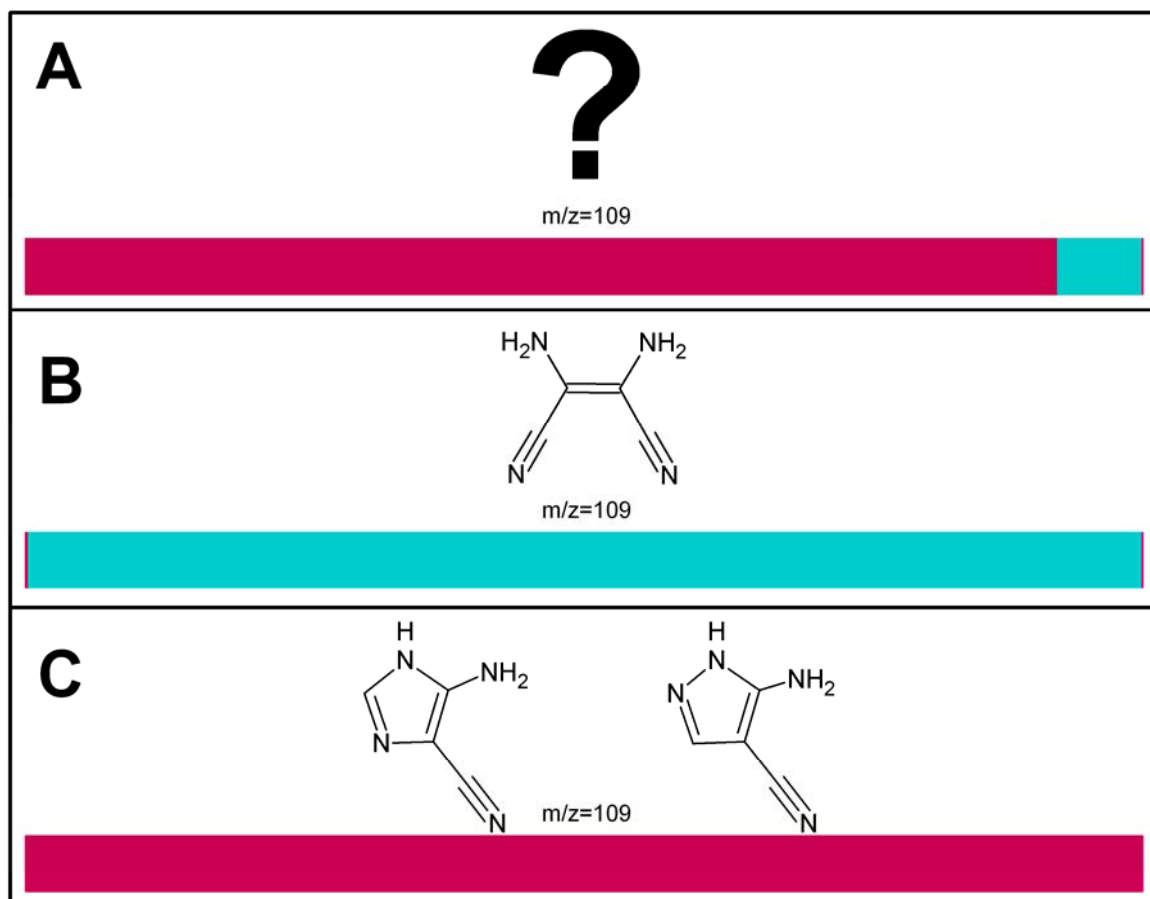


Figure 10:



Manuscript

Figure 11:

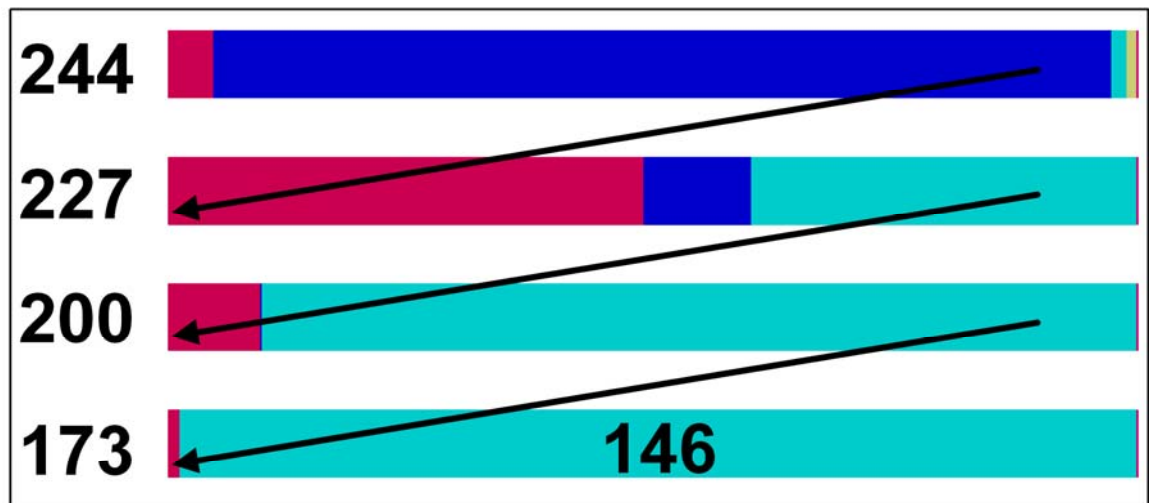


Figure 1: Infrared spectra of HCN polymers and, for comparison, tholins produced from 90:10 N₂:CH₄ mixture. The HCN polymers spectrum exhibits strong amine and nitrile signatures, a more complex feature below 1650cm⁻¹ composed of C=N and possible ring contributions and no clear methyl mode.

Figure 2: Mass spectrum of HCN polymer in positive ion mode (panel A) and in negative ion mode (panel B). This spectrum shows that ions were present from m/z=50 to 1000 and the general molecular mass distribution throughout the mass range. The signal is dominated by 20 very intense peaks, but the majority of the peaks have low intensities.

Figure 3: Mass defects (i.e. the decimal fraction of the exact mass) of all the identified peaks in the positive ion mass spectrum (panel A). Trend 1 corresponds to HCN polymers, trend 2 to doubly charged ions and trend 3 to contamination. The mass defects of the assigned molecular formulae (light blue triangles) and simulated mass defects of CH₂ polymer (red circles), HCN polymer (blue circles) and HCNO polymer (red triangles) are also shown. Mass defects of all the identified peaks in the negative ion mass spectrum (panel B). The smaller extent of the identified HCN molecules is clearly visible (light blue triangles). Trend 1 corresponds to HCN polymers and trend 2 to contamination. The mass defects of the assigned molecular formulae (light blue triangles) and simulated mass defects of CH₂ polymer (red circles), HCN polymer (blue circles) and HCNO polymer (red triangles) are also shown.

Figure 4: Isotopic validation of the assigned molecular formulas. This example shows the simulated position and intensity of the C₉H₆N₆ molecular ion (vertical line in A and B) and its isotopic signature (vertical lines in C). The agreement between simulated position and relative

intensities and the spectrum (solid line), clearly demonstrates the validity of the molecular formula assignments.

Figure 5: Modified Van Krevelen diagram showing the H/C ratio versus the N/C ratio of all the mono- isotopic molecules identified in the positive ion spectrum. This diagram clearly shows that as the molecular mass increases, the H/C and N/C ratios tend toward a value of 1. The lines observed on this plot represent families of molecules. The size of the circles represents the intensity of the peak in the spectrum. The pink dot close to the center of the graph represents the averaged C/N and C/H ratios with an intensity weighting and the pink square exactly at the center shows the average without weighting. The pink triangle represents the N/C and H/C ratios expected from the elemental analysis.

Figure 6: Modified Van Krevelen diagram showing the H/C ratio versus the N/C ratio of all the mono-isotopic molecules identified in the negative ion spectrum. This diagram clearly shows that as the molecular mass increases, the H/C and N/C ratios tend toward a value of 1. The lines observed on this plot represent families of molecules. The size of the circles represents the intensity of the peak in the spectrum. The pink dot at the center of the graph represents the averaged C/N and C/H ratios with an intensity weighting and the big square shows the average without weighting. The pink triangle represents the N/C and H/C ratios from the elemental analysis.

Figure 7: Intensity versus mass of the 22 most intense identified families. The important observation is that their presence throughout the entire mass range validates their detection (i.e.

they are not an assignment artifact). The shape of the intensity distribution versus the mass of all the molecules within each family follows the general distribution shown on Figure 2.

Figure 8: Panel A represents the evolution of the HCN Kendrick mass defect for the identified molecular formulae in the positive ion mode data. Panel B represents the evolution of the HCN Kendrick mass defect for the identified molecular formulae in the negative ion mode data. This representation of the data set allows us to identify HCN as the basic molecular building block as extended horizontal lines are drawn.

Figure 9: MS/HRMS results for the eight studied ions. The color corresponds to molecular fragments as shown in the figure. The length of the colored zone corresponds to the relative intensity of the peak in the spectrum.

Figure 10: Comparison between the fragmentation patterns of $m/z=109$ in the HCN polymer (panel A) and three standard molecules: diaminomaleonitrile (DAMN) (panel B), the 4(5)-Amino-1H-imidazole-5(4)-carbonitrile and the 3-Amino-4-cyanopyrazole respectively (Panel C). This clearly demonstrates that neither of these three standards is not the correct isomers. However the polymer may not be pure isomeric material and the fragmentation pattern of its $m/z=109$ ion(s) is may be a combination of multiple isomer signatures. The color code is the same as for the Figure 9.

Figure 11: Successive MS/MS from the initial parent ion at $m/z=244$ and its lighter daughter ions at $m/z=227$, 200 and 173). This iterative measurement demonstrates that HCN polymer molecules contain chains built up by HCN monomers (HCN loss) and containing amine groups (initial intense loss of NH_3 from $m/z=244$). The measurements ended when the signal to noise

ratio became too low while trying to fragment the ion at $m/z=146$. The color code is the same as for the Figures 9 and 10.

Table 1: Elemental analysis of HCN polymer in weight percentages and derived C/N and C/H ratios. As the oxygen is only a trace element, oxygen has not been included when assigning the molecular formulae. Relative errors are typically of 1%.

Table 2: The 22 most intense identified families in positive mode are shown here with the respective number of members and the identity of the most intense member.

Table 3: List of the ions studied by MS/HRMS with their respective molecular formula, relative difference compared to theoretical exact mass, assigned family and most intense lost fragment.

Table 1:

	C wt%	N wt%	H wt%	O wt%	C/H atomic	C/N atomic	C/O atomic
First analysis	43.2	52.5	4.3	Absent or traces	0.84	0.96	0
Second analysis	43.1	52.6	4.3	Absent or traces			

Table 2:

Family	Number of members	Most intense member	X (for the most intense member)
(HCN) _x	35	C ₉ H ₁₀ N ₉ ⁺ <i>m/z</i> =244.1055	9
(HCN) _x CH ₂	13	C ₇ H ₉ N ₆ ⁺ <i>m/z</i> =177.0885	6
(HCN) _x C ₂ H ₂	9	C ₈ H ₉ N ₆ ⁺ <i>m/z</i> =189.0885	6
(HCN) _x CN ₂	28	C ₁₁ H ₁₁ N ₁₂ ⁺ <i>m/z</i> =311.1226	10
(HCN) _x C ₂ N ₂	31	C ₁₄ H ₁₃ N ₁₄ ⁺ <i>m/z</i> =377.1441	12
(HCN) _x C	31	C ₁₁ H ₁₁ N ₁₀ ⁺ <i>m/z</i> =283.1166	10
(HCN) _x C ₂	11	C ₁₃ H ₁₂ N ₁₁ ⁺ <i>m/z</i> =322.1272	11
(HCN) _x C ₃	3	C ₉ H ₇ N ₆ ⁺ <i>m/z</i> =199.0730	6
(HCN) _x C ₃ N ₂	29	C ₆ H ₁₁ N ₁₈ ⁺ <i>m/z</i> =335.1405	6
(HCN) _x C ₄ N ₂	8	C ₈ H ₅ N ₆ ⁺ <i>m/z</i> =185.0573	4
(HCN) _x C ₅ N ₂	3	C ₃₁ H ₂₇ N ₂₈ ⁺ <i>m/z</i> =791.2963	26
(HCN) _x C ₄ N ₄	28	C ₁₅ H ₁₂ N ₁₅ ⁺ <i>m/z</i> =402.1390	11
(HCN) _x C ₅ N ₄	24	C ₁₅ H ₁₁ N ₁₄ ⁺ <i>m/z</i> =387.1283	10
(HCN) _x C ₆ N ₄	12	C ₂₂ H ₁₇ N ₂₀ ⁺ <i>m/z</i> =561.1911	16
(HCN) _x C ₇ N ₄	7	C ₂₆ H ₂₀ N ₂₃ ⁺ <i>m/z</i> =654.2240	19
(HCN) _x H ₂	30	C ₆ H ₇ N ₆ ⁺ <i>m/z</i> =165.0883	6
(HCN) _x H ₄	13	C ₆ H ₁₁ N ₆ ⁺ <i>m/z</i> =167.1042	6
(HCN) _x NH	30	C ₆ H ₈ N ₇ ⁺ <i>m/z</i> =178.0836	6
(HCN) _x NH ₃	24	C ₈ H ₁₂ N ₉ ⁺ <i>m/z</i> =234.1211	8
(HCN) _x NH ₅	5	C ₆ H ₁₂ N ₇ ⁺ <i>m/z</i> =182.1149	6
(HCN) _x N ₂ H ₂	15	C ₃ H ₆ N ₅ ⁺ <i>m/z</i> =113.0615	3
(HCN) _x N ₂ H ₄	16	C ₁ H ₆ N ₃ ⁺ <i>m/z</i> =60.0551	1

Table 3:

Parent ion exact mass	Formula	Δ ppm	Family	Value of x in previous column	Main lost fragment
$m/z=109.0506$	$C_4H_5N_4^+$	-2.6	$(HCN)_x$	4	HCN
$m/z=165.0882$	$C_6H_9N_6^+$	-0.58	$(HCN)_xH_2$	6	NH_3
$m/z=178.0833$	$C_6H_8N_7^+$	-1.2	$(HCN)_xNH$	6	NH_3
$m/z=192.0989$	$C_7H_{10}N_7^+$	-1.4	$(HCN)_xH_2$	7	NH_3
$m/z=195.1096$	$C_6H_{11}N_8^+$	-2.7	$(HCN)_xN_2H_4$	6	NH_3
$m/z=217.0944$	$C_8H_9N_8^+$	-2.7	$(HCN)_x$	8	NH_3 and HCN
$m/z=244.1055$	$C_9H_{10}N_9^+$	+0.35	$(HCN)_x$	9	NH_3
$m/z=261.1320$	$C_9H_{13}N_{10}^+$	+1.3	$(HCN)_xNH_3$	9	NH_3

Résumé

Le travail réalisé au cours de ma de thèse avait pour but de placer de nouvelles contraintes sur la composition du ou des précurseurs organiques présents dans la nébuleuse proto-solaire. Des expériences de thermodégradation ont été mises en place en utilisant des matériaux modèles riches en azote. La spectrométrie de masse à haute résolution (Orbitrap) a été utilisée afin de mieux caractériser les polymères de HCN, autre matériau modèle. Ce travail apporte de nouvelles informations sur la diversité moléculaire de tels matériaux, ainsi que de nouvelles informations sur leur structure. Les expériences de thermodégradation proprement dites ont ensuite été réalisées, afin de mieux comprendre le comportement de l'azote dans les matériaux organiques macromoléculaires, et ainsi apporter de nouvelles contraintes sur l'origine de la matière organique présente dans les différentes classes de cosmomatériaux (chondrites carbonées, IDPs et UCAMMs). Cette série d'expériences nous a permis de mettre en évidence une probable différence de précurseur entre la matière carbonée des IOMs et celle des IDPs et UCAMMs.

Mots clés : Précurseurs organiques, IOM, IDPs, UCAMMs, Azote, Macromolécules

Abstract

The aim of my PhD work was to add some new constraints on the organic precursors compositions in the early solar system. Thermal degradation experiments have been performed, using N-rich analog materials. High resolution mass spectrometry gives us the possibility to better characterize the HCN polymers another type of analog materials. This part of the study provides us new informations about the molecular diversity of HCN polymers and also new constraints on their structure. The thremal degradation experiments were then performed. The aim of this study was to provide some new constraints on the composition of the organic precursors present in the early solar system and incorporated in the different bodies (carbonaceous chondrites, IDPs, UCAMMs). We can conclude that the organic precursor of the IOMs was poor in nitrogen while the organic matter accreted by the parent bodies of IDPs and UCAMMs was probably nitrogen rich.

Keywords : Organic precursor, IOM, IDPs, UCAMMs, Nitrogen, Macromolecules